

# UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

## CINÉTICA ULTRA-RÁPIDA DO PLASMA FOTOINJETADO EM SEMICONDUCTORES

Por

Antonio dos Anjos Pinheiro da Silva

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Carlos S. Algarte – Orientador – IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda – DF/UFMT

Prof. Dr. Adão Antonio da Silva – DF/UFMS

Prof. Dr. Leonardo Lauck – DF/UFSC

Profa. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil – IFGW/UNICAMP

TESE

Submetida ao Instituto de Física  
Universidade Estadual de Campinas  
Como Requerimento para Obtenção do  
Título de “Doutor em Ciências”

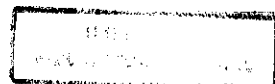
Campinas, São Paulo, Brasil

09/02/99

9916232

Este exemplar corresponde à redação final da Tese de Doutorado defendida pelo aluno Antonio dos Anjos Pinheiro da Silva e aprovada pela comissão julgadora  
25 de junho de 1999

Ata da Comissão Julgadora



# Instituto de Física "Gleb Wataghin"

## UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Secretaria de Pós-Graduação

CAIXA POSTAL 6165

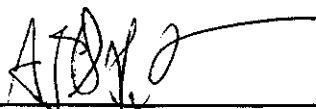
CEP 13083-970 – Campinas-SP - Brasil

Tel: (019) 788-5305

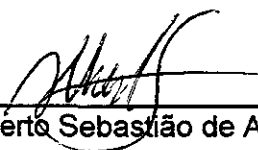
Fax: (019) 289-2424

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ANTONIO DOS ANJOS PINHEIRO DA SILVA APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA "GLEB WATAGHIN", DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09/02/99.

### COMISSÃO JULGADORA:



Prof. Dr. Antonio Carlos Sales Algarte (Orientador do Candidato) – IFGW



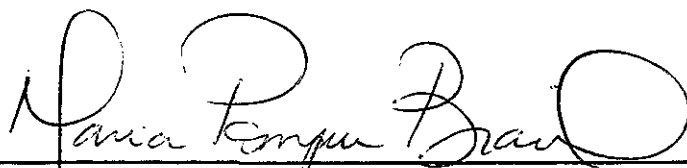
Prof. Dr. Alberto Sebastião de Arruda – DF/UFMT



Prof. Dr. Adão Antonio da Silva – DF/UFMS



Prof. Dr. Leonardo Lauck – DF/UFSC



Prof. Dra. Maria José Santos Pompeu Brasil - IFGW

**À Sônia, com carinho**

## RESUMO

Neste trabalho foi estudado com certo grau de detalhe a cinética de relaxação ultra-rápida no plasma fotoinjetado em semicondutores polares. Empregando-se a teoria cinética não-linear, derivada do Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio, obteve-se as equações de evolução para o conjunto de variáveis macroscópicas que caracterizam o estado termodinâmico longe do equilíbrio de um modelo de semicondutor polar quando submetido a altos níveis de excitação óptica. Como um exemplo de aplicação do estudo do processo de relaxação em semicondutores, investigou-se para o caso do GaAs, a influência da blindagem da interação polar elétron-fônon, da difusão ambipolar e das populações de fônons ópticos na cinética ultra-rápida de evolução do plasma ao estado de equilíbrio. Alguns resultados previstos pelos cálculos do presente trabalho foram comparados com dados experimentais disponíveis na literatura observando-se uma boa concordância. As situações experimentais selecionadas permitiram uma interessante investigação da influência de duração e da intensidade do pulso na evolução do plasma. O papel da concentração de portadores sobre a relaxação foi também evidenciado através de modificações na intensidade da fonte (laser). A descrição das populações de fônons LO por modo é seguramente responsável pela boa concordância acima mencionada. Foram ainda explorados alguns aspectos relacionados à termodinâmica irreversível e obteve-se a evolução no tempo da produção de entropia e da taxa de produção de entropia. Em particular observou-se que, no exemplo considerado, o critério de evolução de Glansdorff-Prigogine e o teorema da mínima produção de entropia de Prigogine, são verificados, mesmo numa situação longe do equilíbrio térmico, que foi o caso considerado.

## ABSTRACT

The ultra-fast relaxation kinetics of the photo-injected plasma in polar semiconductors has been analyzed with certain detail. Using the nonlinear kinetics theory which is derived from a particular non-equilibrium ensemble formalism (the Non-Equilibrium Statistical Operator Method) are obtained the equations of evolution for a set of macroscopic variables which characterized the macroscopic (thermodynamic) state of that far-from-equilibrium system. Particular attention was given to the case of GaAs: we studied the influence of the screening of the polar electron-phonon interaction, of the ambipolar diffusion, and of the differentiated excitation of the different optical phonon modes on such relation processes. Comparison of some of the theoretical results with experimental situations we considered allowed for an interesting investigation of the influence of the duration and intensity of the pumping laser pulse, in this pump-probe experiments, on the evolution of the non-equilibrium macroscopic state of the photo-excited plasma. Considering several experiment protocols, the influence on the relaxation processes of the concentration of carriers and the differentiated population of the optical phonon modes have been analyzed, and have been verified the non-equilibrium thermodynamic properties consisting of Glansdorff-Prigogine's evolution criterion Prigogine's minimum entropy production theorem.

## **Agradecimentos**

Gostaria de deixar aqui meus sinceros agradecimento ao professor Antonio Carlos S. Algarte pela sua orientação ao longo de todo trabalho e aos professores Roberto Luzzi e Áurea Vasconcellos pela inúmeras sugestões e discussões dadas e geradas no desenvolvimento desta tese além, é claro, do ótimo ambiente de trabalho proporcionado pelo grupo no decorrer do tempo que por aqui estive.

Agradeço ao pessoal da Pós-Graduação (Maria Inês, Armando, Márcia) juntamente com o pessoal da biblioteca setorial pela sua habitual eficiência em nos ajudar a resolver as dificuldades cotidianas.

Agradeço aos amigos e colegas do Instituto pelos bons momentos aqui passados que com certeza levarei sempre em minhas lembranças.

Agradeço a minha grande família e, em especial, à minha mãe pelo apoio e incentivo constante.

Finalmente gostaria de agradecer à UFMS e a Capes pelo apoio financeiro prestado no decorrer deste trabalho.

# Conteúdo

Introdução Geral.....	1
1) Capítulo 1: O Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio – MOENE .....	5
2) Capítulo 2: Cinética do Plasma Fotoexcitado em Semicondutores - Equações de Evolução.....	14
2.1 – Introdução.....	14
2.2 – O Modelo Considerado.....	17
2.3 – O Hamiltoniano do Sistema.....	21
2.4 – Escolha das Variáveis de Base $\{P_m\}$ .....	25
2.5 – Equações de Evolução das Macrovariáveis.....	33
2.6 – Resumo do Capítulo.....	47
3) Capítulo 3: Cinética do Plasma Fotoexcitado em semicondutores – O processo de Relaxação no GaAs.....	49
3.1 – Introdução.....	49
3.2 – Situações Experimentais Consideradas.....	50
3.3 – Características do Material.....	55
3.4 – A Relaxação do Plasma Fotoinjetado.....	57
3.3.1 – Resultados Correspondentes ao Caso A.....	60
3.3.2 – Resultados Correspondentes ao Caso B.....	74
3.3.3 – Resultados Correspondentes ao Caso C.....	81
3.5 – Conclusões.....	87

4) Capítulo 4: Termodinâmica do Processo de	
Relaxação em Semicondutores.....	90
4.1 – Introdução.....	90
4.2 – Termodinâmica de Não-Equilíbrio Generalizada.....	90
4.2a – Equações de Estado em IST.....	92
4.2b – Produção de Entropia de Informação em IST.....	93
4.2c – Taxa de produção de Entropia de Informação.....	95
4.2d – Critério de Evolução de Glansdorff e Prigogine.....	96
4.2e – Teorema da Produção Mínima de Entropia de Informação.....	98
4.3 – Aplicação ao estudo da Relaxação no GaAs.....	100
4.3a – Capacidade Calorífica do Plasma Fotoinjetado.....	101
4.3b – A Produção de Entropia Informacional.....	108
4.4 – Conclusões.....	114
5) Conclusões e Comentários Finais.....	116
Bibliografia.....	122



## Introdução Geral

A mecânica estatística tem como objetivo fundamental explicar e prever propriedades macroscópicas da matéria em termos das leis dinâmicas que governam o movimento microscópico de suas partículas constituintes. A mecânica estatística pode considerar estados de equilíbrio ou estados de não equilíbrio. No primeiro caso o estudo dos processos é feito através da *mecânica estatística de equilíbrio*, uma disciplina bem estabelecida, baseada no método dos “ensembles” de Gibbs, exercendo um papel relevante na fundamentação da termodinâmica dos processos reversíveis. No segundo caso tem-se a *mecânica estatística de não- equilíbrio*, no momento uma das áreas mais ativas da física teórica, que tem como objetivo a determinação das propriedades termodinâmicas e a evolução dos fenômenos macroscópicos observáveis, que caracterizam um determinado sistema. Em suma pode-se dizer que seus objetivos básicos são: (a) *obter as equações de transporte e entender a sua estrutura*; (b) *entender como se desenvolve a aproximação ao equilíbrio*; (c) *estudar as propriedades de estados estacionários* e (d) *calcular os valores instantâneos e a evolução no tempo de quantidades físicas relacionadas ao estado macroscópico do sistema*<sup>1-4</sup>.

As origens da mecânica estatística de não-equilíbrio remontam ao século passado, com grande destaque para os trabalhos de Boltzmann, cujos resultados fundamentais foram: *a equação de transporte de Boltzmann*, a primeira equação cinética da história da mecânica estatística a descrever o comportamento de um gás suficientemente diluído; e *o teorema H*, que descreveu, pela primeira vez, a evolução de sistemas físicos do estado de não-equilíbrio ao estado de equilíbrio. Uma extensão daquela teoria cinética foi desenvolvida por vários autores, para sistemas densos (não diluídos), seguindo-se basicamente em duas direções: (i) *a construção de teorias cinéticas generalizadas*, que culminou nas equações da hierarquia **BBGKY**, onde a equação de Boltzmann é a aproximação de ordem mais baixa e (ii) *a generalização da*

*teoria do movimento Browniano*, onde as complicadas equações do tipo Langevin, que advém das leis da mecânica clássica usadas para descrever a dinâmica microscópica de moléculas, átomos, ou quasi-partículas que constituem o sistema, são tratadas por meio de hipóteses estatísticas apropriadas. Este enfoque leva ao formalismo das funções de correlação de Mori e ao método da equação mestra<sup>1,4-8</sup>. Segundo Zwanzig<sup>9</sup>, os vários formalismos desenvolvidos visando o estudo da evolução temporal dos estados macroscópicos em sistemas afastados do equilíbrio podem ser classificados em cinco classes: (i) *técnicas intuitivas*; (ii) *técnicas baseadas em generalizações da teoria cinética dos gases*; (iii) *técnicas baseadas na teoria dos processos estocásticos*; (iv) *expansões a partir de um “ensemble” inicial de equilíbrio* e (v) *generalizações do algoritmo dos “ensembles” de Gibbs*.

Dentre os métodos baseados na extensão dos “ensembles” de Gibbs destaca-se o *Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE)*, uma poderosa ferramenta disponível ao tratamento estatístico de sistemas de muitos corpos arbitrariamente afastados do equilíbrio. O **MOENE**, possui diferentes enfoques formulados por diversos autores através do uso de argumentos heurísticos, ou mediante o emprego de técnicas de operadores de projeção, resultando em operadores estatísticos de não-equilíbrio de diferentes tipos. Entretanto, é possível mostrar que todas estas formas de apresentação são equivalentes, e podem ser unificadas mediante um único princípio variacional<sup>1</sup>.

No presente trabalho faz-se uso do *Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio* no enfoque proposto por D.N.Zubarev<sup>1</sup> para estudar processos de relaxação em semicondutores fortemente fotoexcitados. O método de Zubarev tem sido aplicado por vários autores em diferentes problemas na teoria de processos irreversíveis permitindo, em particular, escrever equações de transporte de uma maneira simples e direta para diversas situações. O interesse em aplicar o **MOENE** no estudo de processos ultra-rápidos em semicondutores, tem em vista um duplo objetivo: investigar a potencialidade do método quando aplicado a um problema concreto e utilizar os resultados obtidos para alcançar uma melhor compreensão desses processos.

A investigação de fenômenos ultra-rápidos em semicondutores tem grande interesse tanto do ponto de vista teórico, pois envolve a descrição de processos de não

equilíbrio em sistemas de muitos corpos com interação; quanto prático, uma vez que a utilização tecnológica de dispositivos operando nessas condições tem se tornado indispensável. No caso da microeletrônica de semicondutores, pequenas distâncias e altas velocidades são parâmetros conjugados. Transistores com dimensões da ordem de algumas dezenas de nanômetros apresentam tempos de trânsito eletrônico que podem ser inferiores a um picossegundo. Este fato justifica o intenso interesse em dispositivos microeletrônicos pois, em geral, quanto menor o dispositivo, maior será a sua rapidez de operação. No desenvolvimento de dispositivos de alta velocidade, é imprescindível conhecer em detalhes as propriedades dinâmicas dos portadores (elétrons e buracos) em sistemas semicondutores na escala de tempo de picossegundos ( $10^{-12}$ s) e de femtossegundos ( $10^{-15}$ s)<sup>10,11</sup>.

Do ponto de vista experimental, as medidas das propriedades relacionadas a portadores em semicondutores fora de equilíbrio, na escala de picossegundos e femtossegundos, constituem um grande desafio. O procedimento tradicional, utilizando instrumentação eletrônica de alta velocidade, falha nessas escalas de tempo, pois o melhor instrumento existente opera à base de componentes semicondutores e estes apresentam limitações relacionadas a muitos efeitos físicos que se deseja observar. Assim, a solução é usar uma ferramenta de medida alternativa, com resolução temporal superior como é o caso da espectroscopia laser ultra-rápida.

Do ponto de vista teórico, o estudo de um sistema de muitos corpos fora do equilíbrio apresenta uma série de dificuldades, pois reside no domínio dos processos irreversíveis, que devem ser analisados à luz da mecânica estatística adaptada ao tratamento de situações dessa natureza. Esse é o aspecto do problema abordado no presente trabalho.

O MOENE parece ser também um formalismo apropriado para fornecer a fundamentação mecânico-estatística da termodinâmica irreversível fenomenológica. A termodinâmica associada aos processos irreversíveis em sistemas de muitos corpos deveria, a princípio, vir amparada pelas bases microscópicas proporcionadas pela mecânica estatística de não-equilíbrio. Todavia, acompanhando o seu desenvolvimento tradicional, observa-se uma dissociação entre essas duas disciplinas, ficando a termodinâmica fundamentalmente baseada em hipóteses fenomenológicas que, em

última análise, caracterizaram as diferentes escolas representantes da termodinâmica de não equilíbrio<sup>12,13,14</sup>. Como subsídio a uma fundamentação da termodinâmica irreversível fenomenológica é mostrado que seus resultados podem ser obtidos a partir do **MOENE**, assim dando, como dito, um arcabouço a nível microscópico.

Para uma melhor compreensão dos problemas abordados no presente trabalho, o texto está organizado da seguinte forma: no *capítulo 1* o método é brevemente apresentado; no *capítulo 2* o formalismo descrito no capítulo 1 é utilizado para a obtenção das equações de transporte que descrevem os processos irreversíveis num semicondutor fortemente fotoexcitado; no *capítulo 3* é feito um estudo do processo de relaxação no GaAs considerando-se situações experimentais típicas; no *capítulo 4* é feito um estudo da termodinâmica de não equilíbrio do GaAs e, finalmente, o *capítulo 5* é dedicado a comentários e conclusões.

# CAPÍTULO 1

## O Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio - MOENE

Neste capítulo é apresentado um método estatístico apropriado ao tratamento de sistemas de muitos corpos que se encontram em estados fortemente afastados do seu estado de equilíbrio termodinâmico, como é o caso particular a ser considerado nos capítulos subseqüentes.

Seja um particular sistema físico afastado do equilíbrio cujo estado macroscópico (termodinâmico de não-equilíbrio) esteja caracterizado por determinadas quantidades,

$$\{Q_1(t), Q_2(t), \dots, Q_n(t)\}$$

denominadas *macrovariáveis* (embora nem sempre descrevam, quantidades macroscópicas no sentido usual), podendo ser, por exemplo, número de partículas, energia, magnetização, fluxos de partículas, fluxos de energia, etc. A escolha particular destas variáveis depende de cada caso considerado, determinado especialmente pelo protocolo experimental. A aplicação a ser feita nos próximos capítulos – o caso do plasma fotoinjetado em semicondutores – será um especial e ilustrativo exemplo.

Uma vez que será empregado um método mecânico-estatístico que, vale a pena ressaltar, é um formalismo estatístico de ensembles de não-equilíbrio, tais variáveis termodinâmicas de não-equilíbrio, isto é, o conjunto  $\{Q_n(t)\}$  acima, correspondem aos valores médios sobre tal ensemble de um conjunto associado de quantidades mecânicas

$$\{\hat{P}_1, \hat{P}_2, \dots, \hat{P}_n\}.$$

Estes operadores na representação de Schrödinger não dependem explicitamente do tempo, mas podem depender da posição quando se trata com densidades locais de observáveis mecânicos. Tais operadores podem ser, por exemplo, Hamiltonianos,

operadores densidade espacial de partículas, operadores número de partículas, etc. Estas quantidades serão denominadas de *variáveis dinâmicas de base*. Como dito, as macrovariáveis são os valores médios sobre o ensemble de não-equilíbrio das variáveis dinâmicas de base, e assim sua relação está dada pela forma usual do valor médio, isto é,

$$Q_j(t) = Tr\{\hat{P}_j \rho(t)\}, \quad (1.1)$$

onde  $j = 1, 2, \dots, n$ . Nesta Eq.(1.1)  $\rho(t)$  representa o *Operador Estatístico de Não Equilíbrio* definido sobre o espaço de Hilbert  $H$  dos estados quânticos do sistema e  $Tr\{\hat{R}\}$  é o traço do operador  $\hat{R}$  em  $H$  (no limite clássico  $\rho$  é uma função real definida no espaço de fase  $\Gamma$  do sistema e  $Tr\{\hat{R}\}$  deve ser interpretado como uma integral da função  $R$  sobre  $\Gamma$ ).

Admite-se que o Hamiltoniano do sistema possa ser escrito na forma,

$$\hat{H} = \hat{H}_0 + \hat{H}' \quad (1.2)$$

onde  $\hat{H}_0$  é chamada de parte relevante composta das energias cinéticas das partículas do sistema e a parte das interações suficientemente fortes responsáveis pelos efeitos de relaxação rápidos, isto é, com tempos de relaxação muito menores que o tempo característico  $\Delta t$  do experimento (usualmente a resolução temporal do instrumento de medida). Já  $\hat{H}'$  contém a parte restante do Hamiltoniano do sistema, ou seja, contém as interações que produzem efeitos de relaxação lentos, isto é, com tempos de relaxação suficientemente longos ( $> \Delta t$ ). Este procedimento de separação do Hamiltoniano é fundamental e está baseado no princípio de Bogoliubov<sup>15</sup> sobre os tempos de decaimento das correlações, o que permite definir uma hierarquia de tempos de relaxação no sistema dissipativo em consideração.

Assim, de acordo com Bogoliubov<sup>15</sup> admite-se a existência de uma hierarquia de tempos de relaxação tal que, em cada etapa de sua evolução, o sistema perde sucessivamente a memória de sua distribuição anterior. Conseqüentemente, à medida que o sistema se aproxima do estado de equilíbrio, um número decrescente de variáveis é suficiente para a descrição do seu estado macroscópico.

A escolha das variáveis de base é uma das questões fundamentais do **MOENE** e, a princípio, é desejável que o conjunto  $\{Q_j(t)\}$  contenha todas as quantidades físicas relevantes na descrição de um determinado problema. Até o presente momento, não existe um critério universal que permita uma escolha unívoca dessas variáveis. Um critério que pode ajudar nesta escolha, baseado no princípio de Bogoliubov de amortecimento das correlações<sup>15</sup> (e na existência da hierarquia de tempos de relaxação associada acima referida) consiste em relacionar, através do assim chamado critério de escolha de Zubarev-Peletninskii (ver por exemplo Ref.[1]), as quantidades  $\hat{P}_j$ , uma vez admitida a separação de  $\hat{H}$  conforme indicada pela Eq.(1.2). Numa representação quântica adequada a condição de seleção de Zubarev-Peletninskii estabelece que,

$$\frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}_0] = \sum_{k=1}^n \alpha_{jk} \hat{P}_k, \quad (1.3)$$

onde  $\alpha_{jk}$  são coeficientes numéricos determinados por  $\hat{H}_0$  com  $j = 1, 2, \dots, n$ . Para uma descrição apropriada do sistema, a condição de seleção acima estabelece que é necessário levar em conta todas as variáveis de base que satisfazem as  $n$  relações previstas pela Eq.(1.3).

Uma vez definido um critério de escolha das variáveis de base, o próximo passo seria a obtenção de uma expressão correspondente ao operador estatístico de não equilíbrio  $\rho(t)$ . Entretanto, esse procedimento encontra-se muito bem descrito numa extensa bibliografia<sup>1,2,6,7,16</sup> e, por ora, é suficiente informar que a construção desse operador é feita usando um princípio variacional, proposto por Jaynes<sup>17</sup>, que consiste na maximização de uma função chamada *entropia estatística de Gibbs*. Vale a pena

mentonar que este mesmo princípio variacional, quando aplicado a sistemas em equilíbrio com reservatórios, leva às bem conhecidas distribuições de equilíbrio de Gibbs.

De acordo com o formalismo a maximização do chamado funcional de Gibbs, expresso por

$$S_G(t) = -Tr\{\rho(t) \ln \rho(t)\},$$

sujeito aos vínculos

$$(i) \mathcal{Q}_j(t') = Tr\{\hat{P}_j \rho(t')\} \quad \text{e} \quad (ii) Tr\{\rho(t')\} = 1,$$

fornece uma expressão para  $\rho(t)$ , onde: (i) assegura que o conjunto  $\{\mathcal{Q}_j(t')\}$  descreve adequadamente o estado macroscópico do sistema a todo instante  $t'$ , e (ii) garante a normalização do operador  $\rho(t)$  em todo intervalo de tempo  $t_0 \leq t' \leq t$ , com  $t_0$  sendo o tempo inicial de preparação do sistema e  $t$  o tempo no qual se faz a medida.

Na versão de Zubarev<sup>1</sup> o operador estatístico de não equilíbrio é dado por

$$\rho(t) = \exp\left\{\ln \bar{\rho}(t,0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \ln \bar{\rho}(t', t' - t)\right\}, \quad (1.4)$$

onde  $\varepsilon$  é uma quantidade positiva ( $\varepsilon > 0$ ) indo para zero após o cálculo dos traços terem sido executados na determinação de valores médios de observáveis.

Os operadores  $\bar{\rho}(t,0)$  e  $\bar{\rho}(t', t' - t)$  na eq.(1.3) são dados por,

$$\bar{\rho}(t,0) = \exp\left\{-\Phi(t) - \sum_j F_j(t) \hat{P}_j\right\}, \quad (1.5)$$



$$\bar{\rho}(t', t' - t) = \exp\left\{-\frac{1}{i\hbar}(t' - t)\hat{H}\right\}\bar{\rho}(t', 0)\exp\left\{\frac{1}{i\hbar}(t' - t)\hat{H}\right\}, \quad (1.6)$$

onde,  $\bar{\rho}(t, 0)$  é um operador auxiliar de relevância prática na teoria no qual o conjunto,

$$\{F_1(t), F_2(t), \dots, F_3(t)\}$$

e  $\Phi(t)$  representam os multiplicadores de Lagrange introduzidos pelo método variacional.  $\Phi(t)$  assegura a normalização de  $\bar{\rho}(t, 0)$  e desempenha o papel do logaritmo de uma função de partição de não-equilíbrio, enquanto que os  $\{F_j(t)\}$  representam parâmetros termodinâmicos intensivos de não-equilíbrio. Deve ser esclarecido que assim como as macrovariáveis de base do conjunto  $\{Q_j(t)\}$  dão uma descrição da termodinâmica irreversível do sistema (definem pontos no espaço termodinâmico de estados ou espaço de Gibbs), o conjunto  $\{F_j(t)\}$  proporciona uma descrição alternativa e equivalente.

O operador estatístico  $\rho(t)$  dado pela eq.(1.4) pode, ainda, mediante algumas manipulações de cálculo, ser escrito como uma soma de dois termos,

$$\rho(t) = \bar{\rho}(t, 0) + \rho'(t), \quad (1.7)$$

onde  $\bar{\rho}(t, 0)$  é o operador estatístico auxiliar da Eq.(1.5), que não descreve processos dissipativos, mas tem a propriedade relevante de definir instantaneamente os valores médios das variáveis dinâmicas  $\{\hat{P}_j\}$ , isto é,

$$Q_j(t) = \text{Tr}\{\hat{P}_j \rho(t)\} = \text{Tr}\{\hat{P}_j \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (1.8)$$

e  $\rho'(t)$ , é a parte de  $\rho(t)$ , responsável pela evolução temporal irreversível.

Um passo seguinte, importante na construção da teoria, é a dedução de uma teoria cinética, que permita obter informações sobre a evolução do sistema no tempo. Basicamente trata-se de se ter as equações de evolução das variáveis de estado do sistema (i.e. do conjunto  $\{Q_j(t)\}$  das macrovariáveis básicas no espaço de estados termodinâmicos de não equilíbrio). Em princípio isto é imediato, consistindo em calcular a média sobre o ensemble de não equilíbrio - caracterizado pelo operador estatístico  $\rho(t)$  - das equações de Heisenberg da Mecânica Quântica (ou de Hamilton no caso clássico), isto é,

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}] \rho(t) \right\}. \quad (1.9)$$

Usando a separação do Hamiltoniano como dado pela Eq.(1.2), e a do operador estatístico, como dado pela Eq.(1.7), junto com as Eqs. (1.3) e (1.8), a Eq.(1.9) pode ser escrita como

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}] \rho(t) \right\} = J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + \mathfrak{I}_j(t), \quad (1.10)$$

onde

$$J_j^{(0)} = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}_0] \bar{\rho}(t,0) \right\} = \sum_{k=1}^n \alpha_{jk} Q_k(t) \quad (1.11a)$$

$$J_j^{(1)}(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}'] \bar{\rho}(t,0) \right\}, \quad (1.11b)$$

$$\mathfrak{I}_j(t) = \text{Tr} \left\{ \frac{1}{i\hbar} [\hat{P}_j, \hat{H}'] \rho'(t) \right\}. \quad (1.11c)$$

Na eq.(1.10),  $J_j^{(0)}(t)$  e  $J_j^{(1)}(t)$  são termos associados ao operador auxiliar  $\bar{\rho}(t,0)$  e  $\mathfrak{S}_j(t)$  é um operador de colisão, relacionado com  $\rho'(t)$ , sendo responsável pela descrição dos processos de espalhamento que dão origem aos efeitos dissipativos, e eventualmente também contendo os efeitos de excitação criados por fontes externas.

Em geral o cálculo exato do operador de colisão  $\mathfrak{S}_j(t)$  é extremamente difícil, porém um método perturbativo<sup>18</sup> permite sua descrição em termos de uma série de operadores de colisão parciais (envolvendo colisões a dois, três, etc. partículas), e assim decidir por um processo de truncamento da série com base na análise das ordens de magnitude das diferentes contribuições. De acordo com os resultados da Ref.[18],

$$\mathfrak{S}_j(t) = \sum_{n=2}^{\infty} J_j^{(n)}(t), \quad (1.12)$$

onde o índice  $(n)$  informa a ordem das interações  $\hat{H}'$  presentes em cada termo (indicando a ordem da correspondente colisão).

O presente trabalho utiliza o método no limite Markoviano<sup>1,4,6-8,16</sup>, que corresponde a tomar-se apenas o primeiro termo na expansão acima, ou seja,  $\mathfrak{S}_j(t) \cong J_j^{(2)}(t)$ . Nesta aproximação que, reforçando, consiste em só manter colisões binárias (segunda ordem em  $\hat{H}'$ ), a eq.(1.10) fica escrita na seguinte forma,

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} \cong J_j^{(0)}(t) + J_j^{(1)}(t) + J_j^{(2)}(t), \quad (1.13)$$

onde,

$$J_j^{(2)}(t) = \left( \frac{1}{i\hbar} \right)^2 \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon_1 t_1} \text{Tr} \{ [\hat{H}'(t_1)_0, [\hat{H}', \hat{P}_j]] \bar{\rho}(t, 0) \} dt_1 +$$

$$\left( \frac{1}{i\hbar} \right) \int_{-\infty}^0 e^{\varepsilon_1 t_1} \sum_{k=1}^n \frac{\delta J_j^{(1)}(t)}{\delta Q_k(t)} \text{Tr} \{ [\hat{H}'(t_1)_0, \hat{P}_k] \bar{\rho}(t, 0) \} dt_1, \quad (1.14)$$

$\delta$  indica derivada funcional, e o subíndice zero indica evolução na representação de interação, ou explicitamente

$$\hat{H}'(t)_0 = \exp \left\{ -\frac{t}{i\hbar} \hat{H}_0 \right\} H' \exp \left\{ \frac{t}{i\hbar} \hat{H}_0 \right\}, \quad (1.15)$$

Relembrando que a quantidade  $\varepsilon$  vai para o limite zero ( $\varepsilon \rightarrow 0^+$ ) após ter sido realizado o cálculo dos traços.

Um outro importante resultado, a ser utilizado no tratamento nos próximos capítulos, consiste em relacionar a evolução temporal das macrovariáveis  $Q_j(t)$  à evolução dos multiplicadores de Lagrange  $F_j(t)$  haja visto que,

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial Q_j(t)}{\partial F_k(t)} \frac{dF_k(t)}{dt}, \quad (1.16)$$

ou

$$\frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_{k=1}^n \frac{\partial}{\partial F_k(t)} (\text{Tr} \{ \hat{P}_j \bar{\rho}(t, 0) \}) \dot{F}_k(t) = - \sum_{k=1}^n (\hat{P}_j; \hat{P}_k) \dot{F}_k(t), \quad (1.17)$$

onde o ponto acima dos multiplicadores  $F_k(t)$  indica, como é usual, a sua derivada temporal e  $(\hat{P}_j; \hat{P}_k)$  representa a função de correlação de  $\hat{P}_j$  com  $\hat{P}_k$  sendo definida<sup>1</sup> conforme,

$$(\hat{P}_j; \hat{P}_k) = \int_0^1 du \text{Tr} \left\{ [\hat{P}_j [\bar{\rho}(t,0)]^u \Delta \hat{P}_k [\bar{\rho}(t,0)]^{-u} \bar{\rho}(t,0)] \right\}, \quad (1.18)$$

com  $\Delta \hat{P}_k = P_k - \text{Tr}\{P_k \bar{\rho}(t,0)\}$ .

Portanto uma vez conhecidas as equações de evolução para as macrovariáveis de base, pode-se obter as equações de evolução para os multiplicadores de Lagrange (que desempenham o papel de variáveis termodinâmicas intensivas descrevendo completamente o estado termodinâmico de não equilíbrio do sistema, assim como também o faz as macrovariáveis  $Q_j(t)$ , como já foi notado).

Desta forma, foi brevemente resumido o Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio, teoria que tem se mostrado bastante apropriada para tratar sistemas levados para fora do equilíbrio termodinâmico e nos quais estão se desenvolvendo processos irreversíveis.

## CAPÍTULO 2

# Cinética do Plasma Fotoexcitado em Semicondutores - Equações de Evolução

### 2.1- Introdução

Num semicondutor, os portadores livres seguem a *Estatística de Fermi*, enquanto que os fônons que caracterizam as vibrações da rede seguem a *Estatística de Bose*. Na ausência de forças externas, os dois sistemas encontram-se em equilíbrio térmico mútuo, pois energia e momento são constantemente trocados através das interações elétron-fônon, e as temperaturas de suas distribuições coincidem, isto é, as excitações elementares podem ser caracterizadas por uma única temperatura, que é a mesma da rede, sendo a desta última aquela do reservatório com a qual está em contato (termostato Dewar, ar do laboratório, etc)<sup>19</sup>. A ação de fontes externas de energia, tais como excitação óptica, feixes de partículas ou campos elétricos intensos, pode afastar fortemente o sistema de sua situação inicial de equilíbrio de modo que as funções de distribuição das excitações elementares são afastadas de sua configuração de equilíbrio. Invariavelmente, isso ocorre quando um semicondutor intrínseco é iluminado por um laser intenso. Para a investigação de processos ultra-rápidos em semicondutores a escolha do laser como fonte externa de energia parece ser a mais indicada, pois permite a determinação seletiva da energia de excitação, evita um aquecimento considerável da rede e a formação de defeitos e, além disso, proporciona um controle da variação de duração do pulso, que é um fator muito importante nas técnicas experimentais de investigação de fenômenos ultra-rápidos em sistemas fora do equilíbrio. A ação da fonte (laser) gera, no sistema, um grande número de portadores (pares elétron e buraco) não-térmicos, que se comportam como um líquido de Fermi de duas componentes (elétrons e buracos) se movimentando no fundo

positivo da rede cristalina, também não-térmica, e dando origem ao chamado plasma em semicondutor altamente excitado (**PSAE**)<sup>20-22</sup>. A energia cinética média dos elétrons fotoexcitados no plasma é superior àquela correspondente à temperatura do banho e, por essa razão, às vezes, esses elétrons são denominados “portadores-quentes”. Da mesma forma, em condições de altas excitações, os diferentes modos fonônicos podem ter a sua “temperatura” elevada a níveis superiores à do banho (“fônons quentes”). O plasma quente gerado pela fotoexcitação do semicondutor relaxa para um estado final de equilíbrio se a perturbação for retirada, ou pode evoluir para estados estacionários se a perturbação for mantida<sup>23,24</sup>.

Tentativas em se compreender o comportamento de portadores “quentes” remontam à década de 30, onde os estudos teóricos empreendidos por Landau e outros, acerca da função de distribuição de elétrons em semicondutores submetidos a campos intensos, se concentravam na resposta dos portadores a campos elétricos aplicados, isto é, em propriedades de transporte<sup>25</sup>. Entretanto, medidas de propriedades de transporte não fornecem informações detalhadas sobre a função de distribuição, pois elas representam apenas uma média sobre todos estados do sistema. Investigações experimentais dos efeitos de campos em semicondutores homogêneos, isto é, semicondutores sem junções, foram realizadas com êxito por Shockley e Ryder em 1951<sup>26</sup>. Com o surgimento do laser, na década de 60, o estudo da distribuição de portadores quentes em semicondutores passou a ser investigado por técnicas ópticas (medidas de luminescência; reflexão; transmissão e espectroscopia Raman). Na década de 80, com o desenvolvimento da tecnologia de geração de pulsos ultracurtos, surge e torna-se disponível uma poderosa ferramenta, a espectroscopia laser ultrarápida. Essa técnica, que tem sido aprimorada constantemente no decorrer dos últimos anos, tem permitido investigar, com alto grau de confiabilidade, processos dinâmicos de relaxação ocorrendo em sistemas físicos, químicos e biológicos, na escala de femtossegundos ( $1\text{fs} = 10^{-15}\text{s}$ )<sup>27-32</sup>. No domínio de femtossegundos, uma nova classe de problemas torna-se passível de investigação. Em particular, é possível estudar as propriedades de líquidos e sólidos num tempo menor que o período de muitas vibrações importantes<sup>27,28</sup>.

Os processos de relaxação ocorrendo no plasma quente gerado pela fotoexcitação de um semicondutor é de natureza ultra-rápida, e pode ser estudado experimentalmente através da espectroscopia laser ultra-rápida. Dependendo do intervalo espectral, da intensidade, e da duração do pulso de laser, a evolução dos portadores quentes será caracterizada por uma ampla distribuição de constantes de tempo. Esses tempos característicos variam na escala de femtossegundos para a fase de relaxação ultra-rápida dos estados populados inicialmente pelos portadores, passam pelo regime de subpicossegundos e picossegundos caracterizados pelos tempos de termalização e relaxação da energia dos diferentes tipos de portadores, até os tempos de difusão e recombinação que são da ordem de nanossegundos. Um tratamento teórico quantitativo desses regimes de relaxação amplamente diferentes envolverá necessariamente níveis de descrição e graus de complexidade muito diferentes<sup>33</sup>. Modelos propostos para a relaxação têm sido paulatinamente incrementados, tornando-os mais realísticos, e buscando uma sintonia mais precisa com as medidas experimentais. A inclusão da blindagem da interação elétron-fônon; do efeito do fônon “quente”; do espalhamento inter-vales; e da difusão ambipolar são exemplos de modificações que foram introduzidas visando melhorar a performance do modelo. Entretanto, apesar da grande contribuição decorrente destas modificações, muitas propriedades físicas dos portadores fotoinjetados no semicondutor continuam não muito bem compreendidas.

Neste capítulo é feita uma investigação dos processos de relaxação no subsistema de portadores (elétrons e buracos) fotoexcitados por um pulso de laser num semicondutor polar de “gap” direto em contato com um reservatório térmico a uma temperatura  $T_R$ .



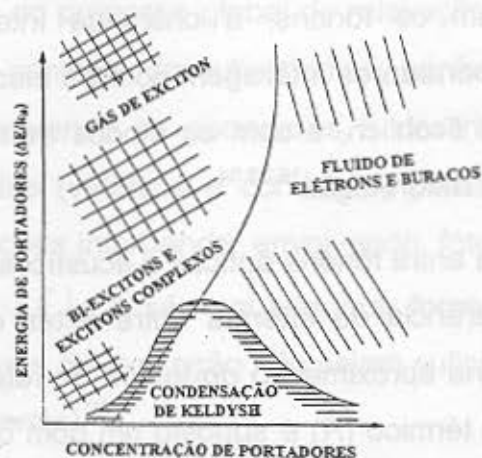
## 2.2 - O Modelo Considerado

A ação do laser sobre o sistema (semicondutor) promove transições de elétrons da banda de valência para a banda de condução, que se distribuem inicialmente em torno dos estados de energia acoplados pela conservação de energia no processo de absorção do fóton, ou seja, em  $\varepsilon^e$  na banda de condução e em  $\varepsilon^h$  na banda de valência, com  $\varepsilon^e - \varepsilon^h \equiv \hbar \omega_L$  (ou  $2 \hbar \omega_L$ ). No primeiro caso com absorção direta de um fóton quando  $\hbar \omega_L > E_G$  onde  $\omega_L$  é a frequência do laser e  $E_G$  é o “gap” de energia e, no segundo caso,  $\hbar \omega_L < E_G$  porém  $2 \hbar \omega_L > E_G$  com absorção de dois fótons. No processo de absorção direta de um fóton, cada par de portadores criados adquire um excesso de energia  $\hbar \omega_L - E_G$  que, na seqüência, é dissipada através de diferentes canais de interação.

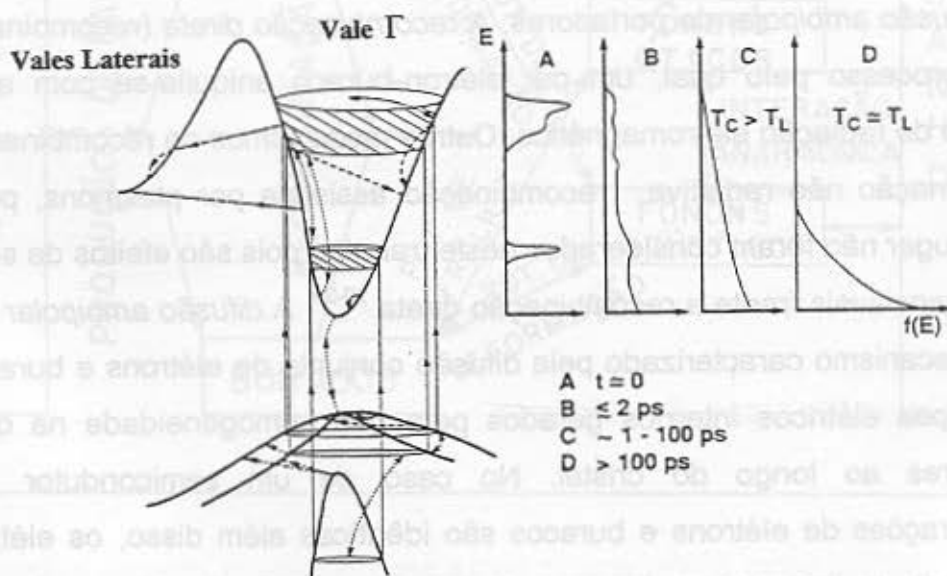
Supõem-se uma intensidade do laser tal que os portadores fotoexcitados sejam gerados em concentrações  $n$  suficientemente altas ( $n \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ) tal que os pares criados encontram-se no lado metálico da transição de Mott, podendo ser considerados como um líquido de Fermi de duas componentes (PSAE)<sup>20-22</sup>. A figura 2.1 fornece uma descrição do diagrama de fases de não-equilíbrio de um semicondutor fotoexcitado, evidenciando a região de interesse acima mencionada.

Os portadores inicialmente fotoinjetados pelo laser interagem entre si (*interação portador-portador*) e com os modos normais de vibração da rede cristalina (*interação portador-fônon*) relaxando seu excesso de energia e retornando ao seu estado de equilíbrio. A forte interação Coulombiana *portador- portador* redistribui no espaço de energia o excesso de energia decorrente da fotoinjeção. Desta forma, a distribuição não-térmica inicial aproxima-se de uma distribuição termalizada (tipo Fermi-Dirac) caracterizada por pseudo-temperaturas  $T_e$  e  $T_h$  para elétrons e buracos, diferentes da temperatura do reservatório  $T_R$ . Em seguida, elétrons e buracos termalizam entre si de modo que o plasma pode ser descrito por uma pseudo-temperatura única  $T_c^* > T_R$ . Este tipo de interação não contribui para uma mudança na energia média mas apenas alarga a distribuição energética inicial. A figura 2.2 ilustra esquematicamente a

distribuição inicial dos elétrons e a sua evolução para uma distribuição termalizada ( $T_c^*$ )<sup>33</sup>.



**Figura 2.1-** Descrição esquemática do diagrama de fases de não-equilíbrio de portadores em um semiconductor fotoexcitado. A ordenada indica o excesso de energia cinética que implica numa pseudo-temperatura efetiva para os portadores.



**Figura 2.2** - Evolução da distribuição inicial de portadores foto-injetados num semiconductor fotoexcitado<sup>33</sup>.

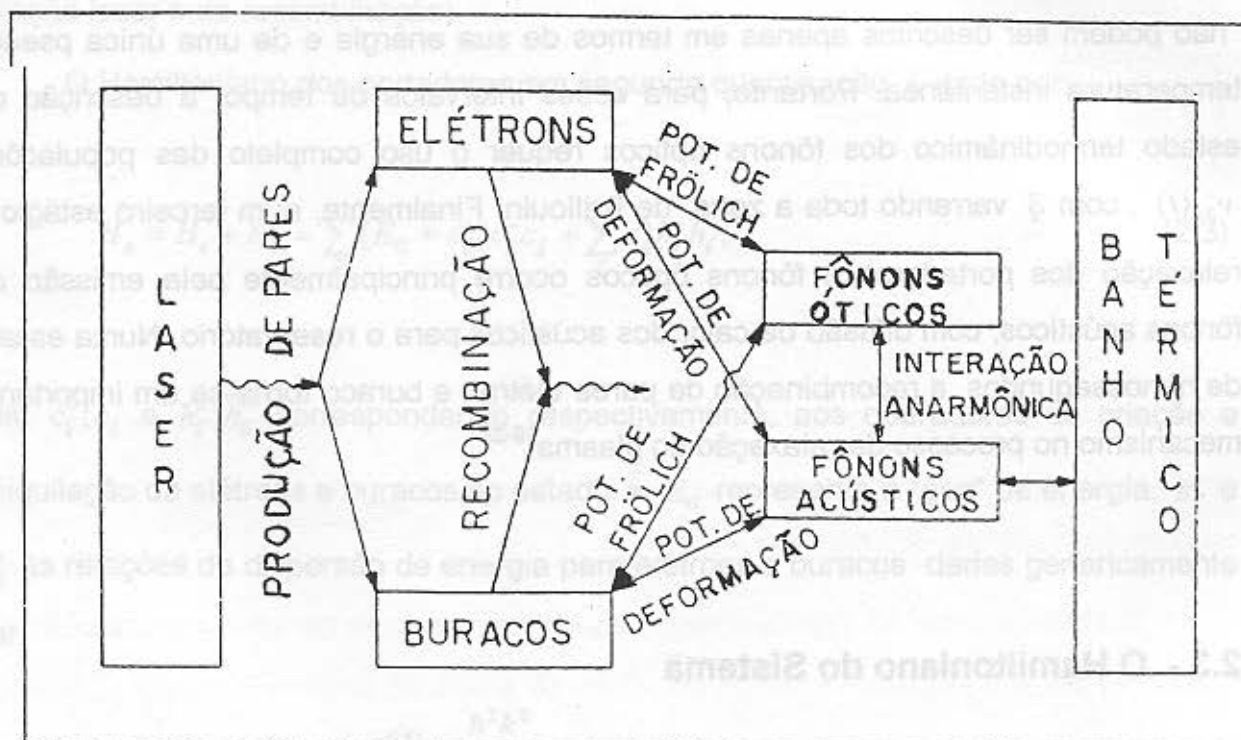
A interação portador-fônon pode ocorrer via o chamado potencial de deformação ou como resultado da ação de forças eletrostáticas geradas pelas ondas de polarização que acompanham os fônons, a chamada interação de Fröhlich em semicondutores polares. Os portadores interagem com os modos longitudinais ópticos (LO) através da interação de Fröhlich, e com os modos transversais ópticos (TO) e acústicos (A), via potencial de deformação<sup>19,33,34</sup>.

A interação anarmônica entre fônons ópticos e acústicos (interação fônon-fônon) é a responsável pela transferência de energia entre estes dois subsistemas e, no presente trabalho, é tratada na aproximação do tempo de relaxação. Entre os fônons acústicos (A) e o reservatório térmico (R) é suposto um bom contato térmico de modo que haja um equilíbrio térmico permanente entre os dois subsistemas. Assim, o sistema completo é composto de um subsistema aberto envolvendo portadores e fônons ópticos interagindo entre si e com o subsistema externo constituído de fônons acústicos (A), fótons e o reservatório (R).

O processo de relaxação é ainda afetado pelos mecanismos de *recombinação* e de *difusão ambipolar* de portadores. A *recombinação direta* (recombinação radiativa) é um processo pelo qual, um par elétron-buraco aniquila-se com a conseqüente emissão de radiação eletromagnética. Outros mecanismos de recombinação tais como, recombinação não radiativa, recombinação assistida por plasmons, por fônons e o efeito Auger não foram considerados neste trabalho pois são efeitos de segunda ordem e negligenciáveis frente a recombinação direta<sup>20-23</sup>. A *difusão ambipolar* de portadores é um mecanismo caracterizado pela difusão conjunta de elétrons e buracos pela ação de campos elétricos internos gerados pela não homogeneidade na distribuição de portadores ao longo do cristal. No caso de um semicondutor intrínseco as concentrações de elétrons e buracos são idênticas além disso, os elétrons têm uma mobilidade maior que os buracos e por essa razão tendem a se difundir mais rapidamente. Essa separação de cargas dá origem a um campo elétrico que reduz a velocidade de difusão dos elétrons e acelera a velocidade de difusão dos buracos caracterizando um processo de difusão conjunta (difusão ambipolar). A *difusão*

ambipolar de portadores para fora da região ativa da amostra é um mecanismo que reduz sensivelmente a densidade de portadores e, em determinadas situações, atrasa o processo de relaxação de energia no plasma<sup>35,36,37</sup>.

Para a descrição do processo global de relaxação no plasma (PSAE), o sistema pode ser dividido num conjunto de subsistemas, conforme esquematizado na **figura 2.3**. O subsistema envolvendo os portadores é descrito na aproximação de massa efetiva com duas bandas (valência e condução) parabólicas. Essa aproximação se justifica pois, nas transições interbanda envolvendo fótons de uma só frequência, os estados em torno de  $|\vec{k}| = 0$  são aqueles que fornecem as maiores contribuições (enquanto, claro, os níveis de excitação não sejam suficientemente altos para requerer a inclusão dos vales laterais)<sup>25</sup>.



**Figura 2.3** - Descrição dos principais canais de interação envolvidos no processo de relaxação do excesso de energia num semicondutor foto-excitado<sup>6</sup>

O processo global de relaxação do plasma quente ao estado de equilíbrio, uma vez definidas as interações relevantes no modelo, torna-se mais compreensível se acompanhado por uma seqüência de estágios. Num primeiro estágio, conforme já foi mencionado, ocorre a termalização interna dos portadores, comandada pela forte interação coulombiana de longo alcance. Após esta termalização interna a função de distribuição de portadores pode ser representada por uma distribuição de Fermi-Dirac com valores instantâneos para a pseudo-temperatura efetiva  $T_c^*(t)$  e para os pseudo-potenciais químicos  $\mu_e(t)$  e  $\mu_h(t)$ . Num segundo estágio, os portadores termalizados ( $T_c^* > T_{rede}$ ) perdem energia principalmente pela emissão de fônons ópticos, sua pseudo-temperatura  $T_c^*(t)$  decresce e eles tendem a ocupar estados no fundo da banda de condução. Durante os dois primeiros estágios, a taxa de produção de fônons ópticos é grande e eles, ao contrário dos portadores, não estão termalizados, isto é, não podem ser descritos apenas em termos de sua energia e de uma única pseudo-temperatura instantânea. Portanto, para esses intervalos de tempo, a descrição do estado termodinâmico dos fônons ópticos requer o uso completo das populações  $\nu_{\vec{q}\gamma}(t)$ , com  $\vec{q}$  varrendo toda a zona de Brillouin. Finalmente, num terceiro estágio a relaxação dos portadores e fônons ópticos ocorre principalmente pela emissão de fônons acústicos, com difusão de calor dos acústicos para o reservatório. Numa escala de nanossegundos, a recombinação de pares elétron e buraco torna-se um importante mecanismo no processo de relaxação do plasma<sup>19-23</sup>.

## 2.3 - O Hamiltoniano do Sistema

O Hamiltoniano  $H$  (e, a partir daqui será omitido o chapéu triangular usado no capítulo anterior) do sistema indicado na **figura 2.3** pode ser escrito como uma soma de dois termos,

$$H = H_0 + H' , \quad (2.1)$$

onde  $H_0$  e  $H'$  são, respectivamente, os Hamiltonianos dos subsistemas livres e das interações, isto é,

$$H_0 = H_p + \sum_{\gamma} H_{\gamma} + H_f , \quad (2.2)$$

$H_p$  é o Hamiltoniano dos portadores,  $H_{\gamma}$  com  $\gamma = \text{LO, TO e A}$  representando o Hamiltoniano dos fônons ópticos e acústicos e  $H_f$  o Hamiltoniano dos fótons (da radiação laser e da recombinação).

O Hamiltoniano dos portadores em segunda quantização é dado por:

$$H_p = H_e + H_h = \sum_{\vec{k}} (E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) c_{\vec{k}}^{\dagger} c_{\vec{k}} + \sum_{\vec{k}} \varepsilon_{\vec{k}}^h h_{\vec{k}}^{\dagger} h_{\vec{k}} , \quad (2.3)$$

com  $c_{\vec{k}}^{\dagger}; c_{\vec{k}}$  e  $h_{\vec{k}}^{\dagger}; h_{\vec{k}}$  correspondendo respectivamente, aos operadores de criação e aniquilação de elétrons e buracos no estado  $\vec{k}$ ;  $E_G$  representa o “gap” de energia,  $\varepsilon_{\vec{k}}^e$  e  $\varepsilon_{\vec{k}}^h$  as relações de dispersão de energia para elétrons e buracos dadas genericamente por,

$$\varepsilon_{\vec{k}}^{e(h)} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_{e(h)}}$$

com  $m_e$  e  $m_h$  representando respectivamente as massas efetivas de elétrons e buracos.

O Hamiltoniano representando os três modos fonônicos é composta pelas contribuições,

$$H_{\gamma} = \sum_{\vec{q}} \left( \hbar \omega_{\gamma \vec{q}} + \frac{1}{2} \right) a_{\gamma \vec{q}}^+ a_{\gamma \vec{q}}, \quad (2.4)$$

com  $a_{\gamma \vec{q}}^+; a_{\gamma \vec{q}}$  representando os operadores de criação e aniquilação dos fônons de vetor de onda  $\vec{q}$  no ramo  $\gamma$ ; com  $\hbar \omega_{\gamma \vec{q}}$  sendo a relação de dispersão do ramo  $\gamma$ .

O último termo da eq.(2.2) está relacionado ao Hamiltoniano livre dos fótons absorvidos ou emitidos nos processos de transição interbanda, isto é,  $H_f$  corresponde ao feixe de fótons emitidos pela fonte laser e ao gás de fótons resultante do processo de recombinação radiativa, ou seja

$$H_f = \sum_{\vec{p}} \left( \hbar \Omega_{\vec{p}} + \frac{1}{2} \right) f_{L(R),\vec{p}}^+ f_{L(R),\vec{p}}, \quad (2.5)$$

onde  $\hbar \Omega_{\vec{p}}$  é a energia do fóton e,  $f_{L(R),\vec{p}}^+$  e  $f_{L(R),\vec{p}}$  são os operadores de criação e aniquilação de fótons correspondentes aos fótons da radiação externa (L) e de recombinação direta (R), com momento  $\hbar \vec{p}$ .

O Hamiltoniano  $H'$  representando as interações entre os subsistemas pode ser escrito como:

$$H' = \sum_{\gamma} H_{p\gamma} + H_{p-L} + H_{p-R} + H_{LO-A} + H_{TO-A}, \quad (2.6)$$

onde  $H_{p\gamma}$  está relacionada às interações entre os portadores (elétrons e buracos) e fônons  $\gamma$  (LO, TO e A) cuja forma genérica é:

$$H_{p\gamma} = \sum_{\vec{k}, \vec{q}} U_e^\gamma(\vec{q}) c_{\vec{k}+\vec{q}}^+ c_{\vec{k}} (a_{\gamma, \vec{q}} - a_{\gamma, -\vec{q}}^+) + \sum_{\vec{k}, \vec{q}} U_h^\gamma(\vec{q}) h_{-\vec{k}-\vec{q}}^+ h_{-\vec{k}} (a_{\gamma, \vec{q}} - a_{\gamma, -\vec{q}}^+), \quad (2.7)$$

onde  $U_\alpha^\gamma(\vec{q})$  é o elemento de matriz da interação de portadores com os fônons e,  $\alpha=e$  representa elétrons e  $\alpha=h$  buracos.

O segundo termo na eq.(2.6) representa a absorção de fótons do laser incidente no processo de criação de pares e o terceiro termo está ligado ao processo de recombinação direta de pares elétron-buraco envolvidos no modelo. Estas interações são dadas respectivamente por,

$$H_{p-L} = \sum_{\vec{k}, \vec{p}} G_L(\vec{p}) f_{L, \vec{p}} c_{\vec{k}+\vec{p}}^+ h_{-\vec{k}}^+ + H.C., \quad (2.8)$$

e

$$H_{p-R} = \sum_{\vec{k}, \vec{p}} G_R(\vec{p}) f_{R, \vec{p}} c_{\vec{k}+\vec{p}}^+ h_{-\vec{k}}^+ + H.C., \quad (2.9)$$

onde  $G_{L(R)}(\vec{p})$  é o elemento de matriz da interação portador-radiação externa (portador-campo de luminescência) e H.C representa o Hermitiano conjugado.

Finalmente, as interações anarmônicas  $H_{LO-A}$  e  $H_{TO-A}$  serão tratadas na aproximação do tempo de relaxação e por esta razão, maiores detalhes destas interações serão aqui omitidos.



## 2.4 - Escolha das Variáveis de Base $\{P_m\}$

A aplicação do *Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE)*, descrito no Capítulo 1, a um dado sistema, está condicionada à escolha de um conjunto de variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$  através do qual a evolução macroscópica do sistema fica caracterizada. Nesta escolha, uma hierarquia de tempos de relaxação é admitida, isto é, na evolução do sistema rumo ao estado de equilíbrio, pode ser definida uma série de estágios cinéticos, descritos por conjuntos  $\{P_m\}$ , sucessivamente menores.

No presente problema, a situação envolvida é aquela referente à relaxação de um plasma quente ao estado de equilíbrio em um semicondutor altamente excitado. A evolução do sistema ocorre, conforme já mencionado, via diferentes processos de relaxação, cada um deles ocorrendo num tempo próprio  $\tau_p$ , envolvendo os diversos canais de interação considerados no modelo. Acompanhando-se a evolução do plasma, é possível identificar um espectro de tempos de relaxação que caracterizam os estágios atravessados pelo sistema no decorrer de sua evolução ao estado de equilíbrio. Estes estágios são brevemente descritos abaixo.

**i) Estágio Inicial.** Nesse estágio, o número de variáveis necessárias para a descrição da evolução do sistema coincide com o número total de graus de liberdade das  $N$  partículas que o constituem. Para esse estágio não existe um tratamento teórico satisfatório.

**ii) Estágio Cinético.** O próximo estágio na evolução macroscópica do sistema é denominado estágio cinético. Nele, é esperado que um grande número de correlações dinâmicas tenham-se amortecido, o sistema tenha perdido a memória da detalhada distribuição inicial, e uma descrição mesoscópica ou macroscópica torne-se possível. Em geral, esse estágio pode ser decomposto em vários estágios sucessivos após ter

ocorrido a primeira contração, que se segue ao estágio inicial. Isso permite reduzir subseqüentemente o número de variáveis macroscópicas<sup>4,6,20,21</sup>.

**a) Primeiro Estágio Cinético.** Num plasma em semiconductor altamente excitado (**PSAE**) coexistem diversos subsistemas não-equilibrados como, por exemplo, o fluido de portadores e os íons da rede. A dinâmica dos íons pode ser descrita em termos dos modos normais de vibração ou, em forma quantizada, pelos diferentes ramos de fônons ópticos e acústicos.

Para o fluido de portadores predomina a forte interação Coulombiana de longo alcance e o tempo de uma colisão poderia ser interpretado como o tempo  $\tau_\mu$  dito de microrandomização do primeiro estágio cinético, isto é,  $\tau_\mu > \frac{|\vec{r}_0|}{\bar{v}}$  (tempo necessário para que o sistema perca a memória sobre a configuração inicial de não- equilíbrio). Na estimativa de  $\tau_\mu$ ,  $\bar{v}$  representa a velocidade média das partículas constituintes do sistema (velocidade de Fermi em baixas temperaturas, ou velocidade térmica em altas temperaturas) e  $\vec{r}_0$  representa o raio de correlação que está relacionado com o alcance das forças de interação entre as partículas (parâmetro de blindagem de Thomas-Fermi em baixas temperaturas, ou de Debye em altas temperaturas). Numa avaliação, nos dois limites extremos de temperatura,  $\tau_\mu$  é aproximadamente dado por,  $\tau_\mu \approx \frac{1}{\omega_{pl}}$ , onde  $\omega_{pl} = (4\pi n e^2 / \epsilon_0 m_x)^{1/2}$ , com  $\omega_{pl}$  representando a frequência de plasma e  $n$ ,  $e$ ,  $\epsilon_0$  e  $m_x$  respectivamente a concentração de portadores, o valor absoluto da carga eletrônica, a constante dielétrica estática e a massa efetiva ( $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_b^{-1}$ )<sup>20,21</sup>.

O resultado acima prescreve que, em escalas de tempo da ordem do período de uma onda de plasma eletrônica, como resultado do decaimento das correlações de pares de portadores, o fluido de portadores pode ser descrito instantaneamente em termos de uma representação de partículas individuais. Em suma, o primeiro estágio cinético para o **PSAE** se encaixa na escala de tempo necessária para o início do

movimento coletivo. Em semicondutores típicos,  $\tau_\mu$  é da ordem de algumas centenas de femtossegundos para concentrações superiores a  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$ .

**b) Segundo Estágio Cinético.** Em virtude da forte interação de Coulomb, é esperado que num tempo muito curto as colisões portador-portador, comandadas por essa interação, promovam uma contração adicional na descrição do subsistema portadores.

Como consequência de que a interação de Coulomb produz uma termalização do subsistema de portadores então o estado macroscópico dos portadores pode ser caracterizado por uma “pseudo-temperatura”,  $k_B T_c^*(t) = \beta_c^{-1}(t)$  (de não-equilíbrio), e pelos “pseudo-potenciais químicos”  $\mu_e(t)$  e  $\mu_h(t)$  para elétrons e buracos, respectivamente. Assim, as variáveis de base seriam somente a energia e os número de partículas (elétrons e buracos)<sup>20,21</sup>.

Para uma densidade de  $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$  Collet *et al.*<sup>38</sup> estimaram em aproximadamente 500fs o tempo de evolução, no GaAs, da função distribuição de portadores, desde uma situação inicial (na qual os portadores são descritos por distribuições fortemente centradas na energia que caracteriza o estado para o qual foram excitados) até a função atingir uma forma tipo Maxwell-Boltzmann. Como diagramaticamente descrita na figura 2.2, recentemente, Alexandrou *et al.*<sup>39</sup> considerando densidades da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$ , investigaram, através de medidas de saturação de absorção, a evolução da população de não-equilíbrio de elétrons fotoinjjetados (independentemente da população de buracos) estimando em 200fs o tempo de termalização da distribuição eletrônica no GaAs.

Concluindo vale ressaltar que durante o segundo estágio cinético no **PSAE** os fônons ópticos ainda não estão termalizados entre si. Portanto, uma descrição realística dos estados macroscópicos do sistema, numa escala de tempo envolvendo esse estágio deveria levar em conta as variáveis  $\nu_{\vec{q}}$  de fônons ópticos que dependem

de todos os modos caracterizados pelo vetor de onda  $\vec{q}$ , com  $\vec{q}$  variando sobre toda a zona de Brillouin.

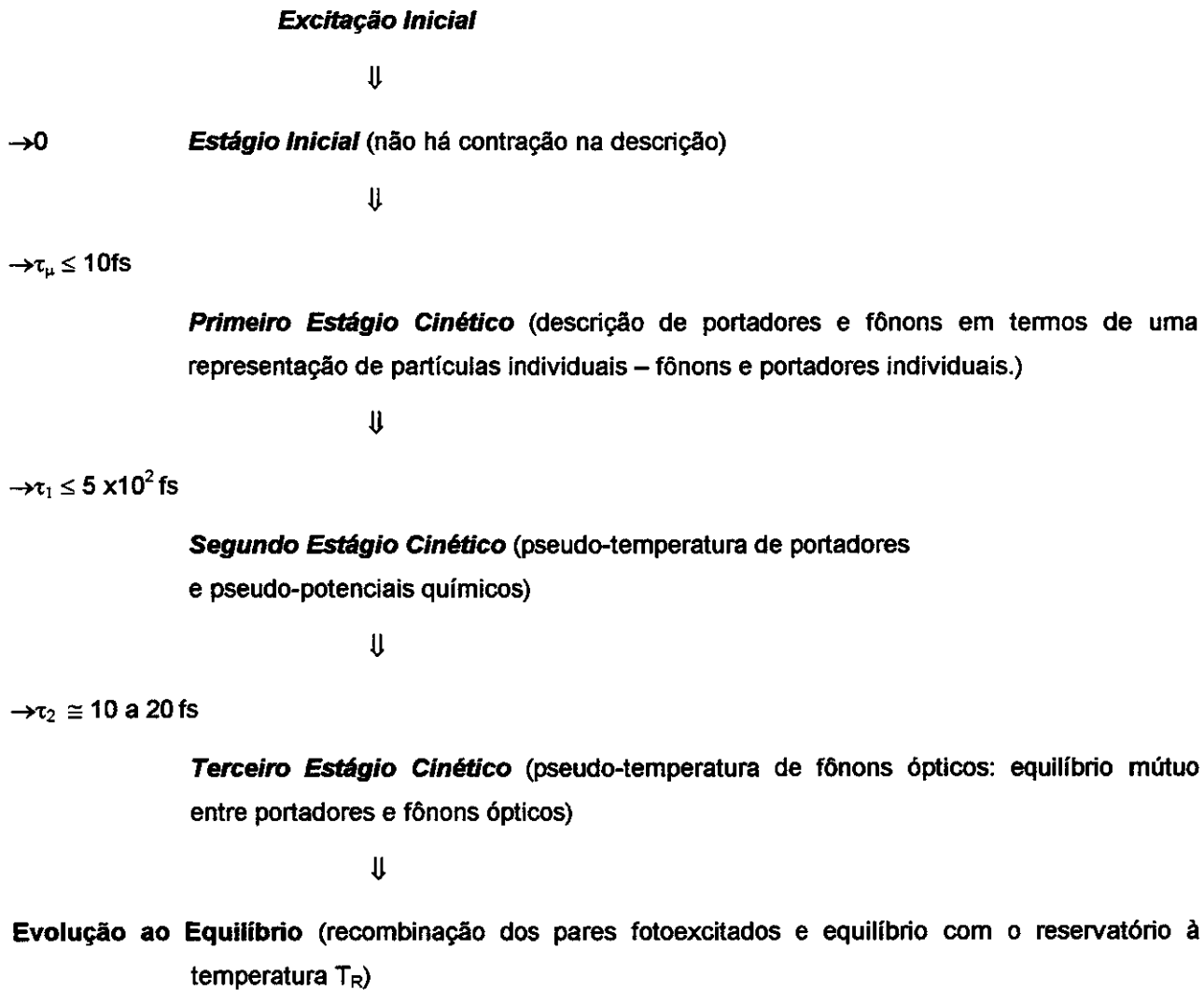
**c) Terceiro Estágio Cinético.** O terceiro estágio cinético é marcado por uma termalização interna dos modos ópticos de fônons. Nesse estágio, o sistema de fônons ópticos passa a ser caracterizado por “pseudo-temperaturas” únicas  $T_{LO}^*(t)$  e  $T_{TO}^*(t)$  com populações de fônons representadas por distribuições instantâneas do tipo Planck:

$$v_{LO(TO)}(t) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_{LO(TO)}(\vec{q})}{k_B T_{LO(TO)}^*(t)}\right) - 1 \right]^{-1},$$

que evoluem no tempo, à medida que se desenvolvem os processos dissipativos no meio. Na equação acima  $k_B$  representa a constante de Boltzmann. Portanto, uma descrição macroscópica do **PSAE** no terceiro estágio torna-se acessível em termos de seis macrovariáveis<sup>20-21</sup>, ou seja,  $\{T_c^*(t), T_{LO}^*(t), T_{TO}^*(t), T_A^*(t), \mu_c(t), \mu_h(t)\}$ .

**iii) Relaxação ao Equilíbrio Final.** No final do terceiro estágio cinético, as temperaturas  $T_c^*(t), T_{LO}^*(t)$  e  $T_{TO}^*(t)$  convergem para um valor comum, ou seja,  $T_c^*(t) = T_{LO}^*(t) = T_{TO}^*(t)$  e, a partir desse ponto, portadores e fônons ópticos relaxam seu excesso de energia para o banho térmico, via interação com fônons acústicos. Deve-se ainda, ter em mente que a difusão ambipolar bem como a recombinação elétron-buraco estão presentes e, assim, a concentração de portadores deve decrescer até o equilíbrio final ser atingido.<sup>20-21</sup>

A **figura 2.4** ilustra os processos de contração envolvidos na descrição macroscópica do PSAE homogêneo<sup>20-21</sup>.



**Figura 2.4** - Os diferentes estágios cinéticos percorridos, no processo de relaxação ao estado de equilíbrio, por um **PSAE**<sup>20-21</sup>.

Analisando as etapas do processo de contração do número de variáveis no **PSAE** é possível escolher, de forma apropriada, as variáveis de base  $\{P_m\}$ , inerentes ao **MOENE**, através das quais a *Termodinâmica Estatística* do sistema será obtida. A partir do segundo estágio cinético uma escolha natural para a composição do conjunto-base de variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$  é,

$$\{P_m\} = \{H_c; N_e; N_h; \nu_{\gamma\vec{q}}\}, \quad (2.10)$$

onde  $H_c$  é o operador Hamiltoniano dos portadores em bandas de Bloch,  $N_e$  e  $N_h$  são os operadores número para elétrons e buracos e,

$$\nu_{\gamma\vec{q}} = a_{\gamma\vec{q}}^+ a_{\gamma\vec{q}} \quad (2.11)$$

é o operador para número de fônons no ramo  $\gamma$  (TO, LO), isto é, para fônons ópticos transversais e longitudinais com vetor de onda  $\vec{q}$  varrendo toda zona de Brillouin, e com  $a^+(a)$  representando os operadores criação (aniquilação) no modo  $\vec{q}$  no ramo  $\gamma$ . Ao conjunto  $\{P_m\}$  associa-se um conjunto  $\{F_m\}$  de parâmetros termodinamicamente conjugados, que correspondem aos multiplicadores de Lagrange introduzidos pelo método que são indicados por;

$$\{F_m\} = \{\beta_c(t); -\mu_e(t)\beta_c(t); -\mu_h(t)\beta_c(t); F_{\gamma\vec{q}}(t)\}, \quad (2.12)$$

onde,  $\mu_e(t)$  e  $\mu_h(t)$  são identificados com os pseudo-potenciais químicos e  $\beta_c(t)$  com a pseudo-temperatura;  $F_{\vec{q}}(t)$ , como será mostrado posteriormente, pode ser relacionado com a pseudo-temperatura associada ao modo  $\vec{q}$ .

Os valores médios das variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$ , tomados sobre um “ensemble” de não-equilíbrio, no contexto do **MOENE**, originam um conjunto  $\{Q_m(t)\}$  de variáveis macroscópicas que caracterizam o estado termodinâmico de não-equilíbrio do sistema. Esse conjunto é representado por

$$\{Q_m(t)\} = \{E_c(t); n_e(t); n_h(t); \nu_{\vec{q}}(t)\}, \quad (2.13)$$

com, 
$$E_c(t) = Tr\{H_c \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.13a)$$

$$n_e(t) = Tr\{N_e \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.13b)$$

$$n_h(t) = Tr\{N_h \bar{\rho}(t,0)\} \quad (2.13c)$$

$$\nu_{\vec{q}}(t) = Tr\{\nu_{\vec{q}} \bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.13d)$$

onde,  $E_c(t)$  é a energia dos portadores,  $n_{e(h)}(t)$  é a densidade de elétrons e (ou) buracos (ambos são iguais, pois os processos envolvendo a criação e a aniquilação de portadores ocorrem aos pares e a amostra semicondutora é intrínseca),  $\nu_{\vec{q}}$  é a população de fônons no modo  $\vec{q}$  do ramo  $\gamma$  e  $\bar{\rho}(t,0)$  é o operador estatístico auxiliar dependente nas variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$  que, de acordo com a Eq.(1.5) do capítulo 1, pode ser escrito como,

$$\bar{\rho}(t,0) = \exp\{-\phi(t) - \beta_e(t)[H_e - \mu_e(t)N_e - \mu_h(t)N_h] - \sum_{j\bar{q}} F_{j\bar{q}}(t)v_{j\bar{q}}\} \quad (2.13e)$$

onde  $\phi(t)$  é um multiplicador de Lagrange introduzido pelo método variacional que, conforme já mencionado, assegura a normalização e pode ser considerado como o logaritmo de uma função de partição,  $\phi(t) = \ln \bar{Z}(t)$ .

Vale ainda a pena lembrar que o operador estatístico de não-equilíbrio,  $\rho(t)$ , que descreve o estado macroscópico do sistema, é dado em termos de um super-operador que, escrito em termos do operador auxiliar  $\bar{\rho}(t,0)$ , tem a seguinte forma,

$$\rho(t) = \exp\left\{\ln \bar{\rho}(t,0) - \int_{-\infty}^t dt' e^{\varepsilon(t'-t)} \frac{d}{dt'} \ln \bar{\rho}(t', t'-t)\right\},$$

onde  $\varepsilon$  é uma quantidade positiva ( $\varepsilon > 0$ ) que vai para zero após o cálculo dos traços terem sido executados na determinação de valores médios de observáveis.



## 2.5 - Equações de Evolução das Macrovariáveis

As equações de evolução das macrovariáveis  $\{Q_m(t)\}$ , podem ser obtidas através do formalismo do **MOENE** introduzido no Capítulo 1.

De acordo com a Eq.(1.10) daquele capítulo, as equações que descrevem a cinética das macrovariáveis  $\{Q_m(t)\}$ , dentro da aproximação de segunda ordem nas interações são escritas como,

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = J_m^{(0)}(t) + J_m^{(1)}(t) + J_m^{(2)}(t), \quad (2.14)$$

onde  $m=1,...,4$  representam as quatro quantidades indicadas na Eq.(2.13) e  $J_m^{(0)}(t)$ ,  $J_m^{(1)}(t)$  e  $J_m^{(2)}(t)$  são os operadores de colisão dados, respectivamente, pelas equações (1.11a, 1.11b e 1.11c) do capítulo 1 que são aqui reproduzidos para facilitar o acompanhamento da leitura.

$$J_m^{(0)}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr\{[P_m, H_0]\bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.15)$$

$$J_m^{(1)}(t) = \frac{1}{i\hbar} Tr\{[P_m, H']\bar{\rho}(t,0)\}, \quad (2.16)$$

e, finalmente,  $J_m^{(2)}(t)$  é dado por,

$$J_m^{(2)}(t) = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{A}_1) \text{Tr}\{[H'(t_1), [H', P_m]] \bar{\rho}(t, 0)\} +$$

$$\frac{1}{i\hbar} \sum_k^n \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{A}_1) \text{Tr}\{[H'(t_1), P_k] \bar{\rho}(t, 0)\} \frac{\delta J_m^{(1)}(t)}{\delta Q_k(t)} , \quad (2.17)$$

onde o símbolo  $\delta$  indica a derivada funcional.

$H_0$  na Eq.(2.15) é o operador associado aos subsistemas livres enquanto que  $H'$  está relacionado às interações que produzem efeitos de relaxação lentos. Considerando que as quantidades  $\{P_m\}$  da Eq.(2.10) comutam entre si e com  $H_0$ , então, os operadores de colisão  $J_m^{(0)}(t)$  e  $J_m^{(1)}(t)$  são identicamente nulos e a eq.(2.14) se reduz à,

$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = (i\hbar)^{-2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{A}_1) \text{Tr}\{[H'(t_1)_0, [H', P_m]] \bar{\rho}(t, 0)\} . \quad (2.18)$$

A Eq.(2.18) determina a evolução de cada uma das macrovariáveis do conjunto  $\{Q_m(t)\} = \{E_c(t); n_e(t); n_h(t); v_{\vec{q}}(t)\}$ , nos seus múltiplos termos associados às interações com os vários subsistemas envolvidos no problema.

A equação cinética para a macrovariável  $E_c(t)$  pode a partir da Eq.(2.18), ser escrita formalmente como,

$$\frac{dE_c(t)}{dt} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{A}_1) \text{Tr}\{[H'(t_1)_0, [H', H_c]] \bar{\rho}(t, 0)\} , \quad (2.19a)$$

onde  $H'(t_1)_0$  é a parte do Hamiltoniano  $H$  envolvendo os operadores criação e aniquilação de elétrons, buracos, fônons e fótons na representação de interação e  $H_c$  é o Hamiltoniano dos portadores.

Uma vez que  $H'$  contém as diversas interações entre os subsistemas considerados no modelo então, a Eq.(2.19a) pode ser escrita como,

$$\frac{dE_c(t)}{dt} = \left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-L} + \left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-\gamma} + \left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-R}, \quad (2.19b)$$

onde cada termo no lado direito dessa equação pode ser calculado apartir da Eq.(2.19a), isto é,

$$\left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-L} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\alpha_1) \text{Tr}\{[H'_{p-L}(t_1)_0, [H'_{p-L}, H_c]] \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.19c)$$

$$\left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-\gamma} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\alpha_1) \text{Tr}\{[H'_{p-\gamma}(t_1)_0, [H'_{p-\gamma}, H_c]] \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.19d)$$

e

$$\left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{p-R} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\alpha_1) \text{Tr}\{[H'_{p-R}(t_1)_0, [H'_{p-R}, H_c]] \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.19e)$$

e, representam respectivamente a interação do subsistema de portadores com a fonte externa de energia (laser), com os vários ramos de fônons e o terceiro termo está relacionado ao mecanismo de recombinação direta envolvendo os portadores.

Os três termos acima, calculados explicitamente a partir da Eq.(2.19a), após alguma álgebra são escritos como:

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-L} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} |G_L(\vec{p})|^2 (E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h) \times \{1 - f_{\vec{k}}^e(t) - f_{\vec{k}}^h(t)\} \delta(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e + \varepsilon_{\vec{k}}^h - \hbar\omega_L), \quad (2.20a)$$

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-R} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{p}} |G_R(\vec{p})|^2 (\varepsilon_{\vec{k}}^e + E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^h) f_{\vec{k}}^e(t) f_{\vec{k}}^h(t) \times \{\delta(\varepsilon_{\vec{k}}^e + E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^h - \hbar\Omega_p)\}, \quad (2.20b)$$

com  $\Omega_p = cp\varepsilon_{\infty}^{-1/2}$  onde,  $c$  é a velocidade da luz e  $p$  representa o momento do fóton.

E, finalmente,

$$\left(\frac{dE_c(t)}{dt}\right)_{p-\gamma} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}, \vec{q}} |U_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})|^2 (\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha} - \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha}) \times \{v_{\vec{q}}^{\alpha}(t) f_{\vec{k}}^{\alpha}(t) [1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t)] - [1 + v_{\vec{q}}^{\alpha}(t)] [1 - f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)] f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t)\} \times \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha} - \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \quad (2.20c)$$

Nas equações acima as quantidades,  $f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)$  e  $v_{\vec{q}}^{\alpha}(t)$  com  $\alpha = e$  para elétrons e  $\alpha = h$  para buracos, são o resultado da seguinte operação:

$$f_{\vec{k}}^e(t) = Tr\{c_k^{\dagger} c_k \bar{\rho}(t,0)\} = \{\exp[\beta_c(t)(\varepsilon_{\vec{k}}^e + E_G - \mu_e(t))] + 1\}^{-1},$$

$$f_{\vec{k}}^h(t) = Tr\{h_k^{\dagger} h_k \bar{\rho}(t,0)\} = \{\exp[\beta_c(t)(\varepsilon_{\vec{k}}^h - \mu_h(t))] + 1\}^{-1}$$

e,

$$\nu_{\vec{q}}(t) = \text{Tr} \left\{ a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} \bar{\rho}(t, 0) \right\} = \{ \exp[F_{\vec{q}}(t)] - 1 \}^{-1},$$

onde os pseudo-potenciais químicos  $\mu_\alpha(t)$  juntamente com parâmetro  $\beta_c(t) = (k_B T_c^*(t))^{-1}$  estão relacionados à concentração de portadores  $n(t)$  por meio das funções de Fermi<sup>40</sup> de índice 1/2, isto é,

$$n(t) = n_e^0(t) F_{1/2}[\beta_c(t) \mu_e(t)] = n_h^0(t) F_{1/2}[\beta_c(t) \mu_h(t)],$$

com,

$$n_\alpha^0(t) = 2[2\pi m_\alpha k_B T_c^*(t) / h^2]^{3/2},$$

e

$$F_{1/2}(\beta_c(t) \mu_{e(h)}(t)) = \int_{E_G}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{[1 + \exp(\beta_c(t)(\varepsilon - \eta))]},$$

onde,  $\varepsilon = \beta_c(t)(E - E_G)$  e  $\eta = \beta_c(t)(\mu_{e(h)}(t) - E_G)$ .

Nas equações (2.20) os elementos de matriz são dados por:

$$|G_L(\vec{p})|^2 = 2\pi e^2 \hbar \frac{|P_{vc}|^2}{m^2 \varepsilon_\infty \omega_{\vec{q}} V}, \quad (2.21a)$$

onde  $G_L(\vec{p})$  é o elemento de matriz para a interação portador-radiação do laser  $P_{vc}$  é o elemento de matriz para o momento linear  $\vec{p}$  do elétron tomado no centro da zona entre as bandas de valência e condução que, calculado de acordo com o método conhecido como "f-sum rule"<sup>41</sup>, resulta em,  $P_{vc}^2 = \frac{m_0^2 E_G}{2m_x}$ , onde  $m_0$  é a massa de repouso do elétron e  $m_x$  representa a massa efetiva:  $m_x^{-1} = m_e^{-1} + m_h^{-1}$ ;

$$|G_R(\vec{p})|^2 = 4\pi e^2 \frac{\hbar E_G}{V \varepsilon_\infty c p m_x}, \quad (2.21b)$$

com  $G_R(\vec{p})$  representando o elemento de matriz associado ao processo de recombinação,  $\varepsilon_\infty$  a constante dielétrica de alta frequência e  $V$  o volume ativo da amostra (i.e. a região de original focalização do feixe de fótons do laser criando o plasma).

A mais,

$$|U_{\alpha,D}^{TO}(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar E_{TO,\alpha}^2}{2gV\omega_{\vec{q}}^{TO}}, \quad (2.21c)$$

$$|U_{\alpha,D}^{LO}(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar E_{LO,\alpha}^2}{2gV\omega_{\vec{q}}^{LO}}, \quad (2.21d)$$

com  $U_{\alpha}^{TO}(\vec{q})$  e  $U_{\alpha}^{LO}(\vec{q})$  sendo os elementos de matriz envolvendo a interação entre fônons ópticos (TO, LO) e portadores, via potencial de deformação, onde  $g$  é a densidade do material e  $E_{\gamma-\alpha}$  representa a intensidade desse acoplamento;

$$|U_{\alpha,F}^{LO}(\vec{q})|^2 = 2\pi e^2 \hbar \omega_{\vec{q}}^{LO} \left( \frac{1}{\varepsilon_\infty} - \frac{1}{\varepsilon_0} \right) \frac{1}{V q^2 \varepsilon^2(\vec{q}|t)}, \quad (2.21e)$$

com  $U_{\alpha,F}^{LO}(\vec{q})$  sendo o elemento de matriz relacionado à interação polar entre portadores e fônons LO onde,  $\varepsilon_\infty$  e  $\varepsilon_0$  são, respectivamente, as constantes dielétrica de alta frequência e estática,  $q$  é o módulo do vetor de onda do fônon LO e  $\varepsilon(\vec{q}|t)$

representa a função dielétrica eletrônica nas condições de não equilíbrio do sistema e conseqüentemente dependente do tempo. Essa função foi introduzida na Eq.(2.21e) para levar em conta o efeito de blindagem eletrônica na interação elétron-fônon. Esse efeito altera o acoplamento entre os portadores e as perturbações dipolares pois, cada portador, enquanto interage com os fonons LO, é influenciado pela presença dos demais portadores resultando numa interação portador-fônon blindada pela interação portador-portador. Na aproximação de fases aleatórias (RPA) <sup>42</sup> e no limite para pequenos valores de  $\vec{q}$ ,  $\varepsilon(\vec{q}|t)$  é dada por,

$$\varepsilon(\vec{q}|t) \cong 1 + q_0^2(t)/q^2, \quad (2.21f)$$

com,

$$q_0^2(t) = \frac{4\pi e^2}{\varepsilon_0 V} \sum_{\vec{k}} \left| \frac{\mathcal{J}_{\vec{k}}^\alpha(t)}{\partial \varepsilon_{\vec{k}}^\alpha} \right|, \quad (2.21g)$$

onde  $q_0$  depende no tempo através de  $\beta_c(t)$  e  $\mu_\alpha(t)$  e portanto necessita ser determinado auto-consistentemente. Finalmente,

$$|U_\alpha^A(\vec{q})|^2 = \frac{\hbar q E_{A,\alpha}^2}{2gVs}, \quad (2.21h)$$

com  $U_\alpha^A(\vec{q})$  representando o elemento de matriz para a interação entre portadores e fônons acústicos via potencial de deformação, onde  $s$  é a velocidade do som no meio considerado e  $E_{A,\alpha}$  a intensidade do acoplamento.

Um quarto termo - ou *termo de difusão* - é ainda introduzido na Eq.(2.19) para levar em conta o efeito da difusão ambipolar dos portadores. Esse termo é introduzido na aproximação de tempo de relaxação por difusão na forma,

$$\left( \frac{dE_c(t)}{dt} \right)_{DA} = -\frac{E_c(t)}{\tau_D(t)} = -\frac{1}{\tau_D(t)} \sum_{\vec{k}} [(E_G + \varepsilon_{\vec{k}}^e) f_{\vec{k}}^e(t) + \varepsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(t)], \quad (2.22)$$

onde, de acordo com a teoria usual (vide, por exemplo K. Seeger, Semiconductors Physics - An Introduction, Springer-Verlag - 1982)<sup>43</sup>, tem-se que:

$$\tau_D = \frac{l^2}{D}, \quad (2.22a)$$

onde  $l$  é o comprimento de difusão e  $D$  o coeficiente de difusão ambipolar.

No presente trabalho a expressão acima é colocada na seguinte forma

$$\tau_D(t) = \frac{l^2}{D(t)}, \quad (2.22b)$$

pois agora as quantidades  $D$  e  $\tau$  dependem do estado de não equilíbrio do sistema e  $l$  é tomado como o inverso do coeficiente de absorção, que é uma grandeza apropriada para caracterizar a região ativa da amostra. Ainda, segundo a Ref.[43],  $D(t)$  é definido em termos dos coeficientes individuais de elétrons e buracos como:

$$D^{-1}(t) = \frac{1}{2}[D_e^{-1}(t) + D_h^{-1}(t)]. \quad (2.22c)$$

Os coeficientes  $D_\alpha(t)$  podem ser calculados a partir do MOENE e tomam uma forma análoga à expressão correspondente na teoria cinética clássica:

$$D_\alpha(t) = \frac{1}{3}c_\alpha^2(t)\tau_\alpha(t), \quad (2.22d)$$

onde  $c_\alpha(t)$  tem dimensão de velocidade,  $\tau_\alpha(t)$  de tempo, e ambos são funções das variáveis macroscópicas que descrevem a evolução do sistema e, conseqüentemente, devem ser calculados simultaneamente com as equações de transporte. As expressões para  $c_\alpha(t)$  e  $\tau_\alpha(t)$  são dadas na Ref.[37], como já mencionado, calculadas no arcabouço do MOENE, e que correspondem a velocidade cinética média e o tempo de relaxação de momento, respectivamente, dos portadores, em expressão similar a teoria cinética usual.



As equações cinéticas para as macrovariáveis  $n_e(t)$ ,  $n_h(t)$  e  $v_{\vec{p}}(t)$  podem ser obtidas de uma forma análoga àquela descrita para a variável  $E_c(t)$ . para o caso da densidade de portadores  $n(t)$  e  $n(t)$  os diferentes processos que contribuem na sua mudança são: a fotoprodução de pares, a recombinação e a difusão ambipolar. A equação abaixo representa cada um desses termos,

$$\frac{dn_{e(h)}(t)}{dt} = \left( \frac{dn_{e(h)}}{dt} \right)_{p-l} + \left( \frac{dn_{e(h)}}{dt} \right)_{p-R} + \left( \frac{dn_{e(h)}}{dt} \right)_{D,A}, \quad (2.23a)$$

onde o primeiro termo a direita é obtido apartir das equações abaixo,

$$\left( \frac{dn(t)}{dt} \right)_{p-l} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\alpha_1) \text{Tr} \{ [H'_{p-l}(t_1)_0, [H'_{p-l}, N]] \bar{\rho}(t,0) \}, \quad (2.23b)$$

e

$$\left( \frac{dn_h(t)}{dt} \right)_{p-l} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\alpha_1) \text{Tr} \{ [H'_{p-l}(t_1)_0, [H'_{p-l}, N_h]] \bar{\rho}(t,0) \}, \quad (2.23c)$$

resultando em,

$$\left( \frac{dn_{e(h)}}{dt} \right)_{p-l} = \left( \frac{dn_e(t)}{dt} \right)_{p-l} = \left( \frac{dn_h(t)}{dt} \right)_{p-l} = \frac{1}{\hbar \omega_L} \left( \frac{dE_c}{dt} \right)_{p-l} \quad (2.24a)$$

onde  $\left( \frac{dE_c}{dt} \right)_{p-l}$  é obtido a partir da eq.(2.20a).

O segundo termo na Eq.(2.23a),  $\left(\frac{dn_{e(h)}}{dt}\right)_{p-R}$ , é obtido a partir das equações

abaixo,

$$\left(\frac{dn_e}{dt}\right)_{p-R} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{E}_1) \text{Tr}\{[H'_{p-R}(t_1)_0, [H'_{p-R}, N_e]] \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.24b)$$

e

$$\left(\frac{dn_h}{dt}\right)_{p-R} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_{-\infty}^0 dt_1 \exp(\mathcal{E}_1) \text{Tr}\{[H'_{p-R}(t_1)_0, [H'_{p-R}, N_h]] \bar{\rho}(t, 0)\}, \quad (2.24c)$$

resultando em,

$$\left(\frac{dn_{e(h)}}{dt}\right)_{p-R} = -\frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} |G_R(\vec{p})|^2 f_{\vec{k}}^v(t) f_{\vec{k}}^h(t) \delta(\mathcal{E}_{\vec{k}}^v + E_G + \mathcal{E}_{\vec{k}}^h - \hbar\Omega_p). \quad (2.24d)$$

O termo restante na eq.(2.23),  $\left(\frac{dn_{e(h)}}{dt}\right)_{DA}$ , referente à difusão ambipolar, é introduzido fenomenologicamente na forma

$$\left(\frac{dn_{e(h)}}{dt}\right)_{DA} = -n_{e(h)}(t) / \tau_D(t), \quad (2.25)$$

onde  $\tau_D(t)$  é o tempo de difusão definido na Eq.(2.22b).

Os fônons ópticos (TO, LO) interagem com os portadores e com os fônons acústicos de modo que a equação que governa a evolução de suas populações pode ser escrita na seguinte forma:

$$\frac{dv_{\vec{q}}^O(t)}{dt} = \left( \frac{dv_{\vec{q}}^O(t)}{dt} \right)_{p=O} + \left( \frac{dv_{\vec{q}}^O(t)}{dt} \right)_{An}, \quad (2.26a)$$

$$\frac{dv_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt} = \left( \frac{dv_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt} \right)_{p=TO} + \left( \frac{dv_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt} \right)_{An}, \quad (2.26b)$$

onde os termos  $\left( \frac{dv_{\vec{q}}^{LO}(t)}{dt} \right)_{p=LO}$  e  $\left( \frac{dv_{\vec{q}}^{TO}(t)}{dt} \right)_{p=TO}$  calculados a partir da eq.(2.18), têm a forma genérica:

$$\left( \frac{dv_{\vec{q}}(t)}{dt} \right)_{p=\gamma} = -\frac{1}{\hbar^2} \int_0^\infty dt_1 \exp(\varepsilon_1 t_1) \text{Tr} \{ [H'_{p=\gamma}(t_1)_0, [H'_{p=\gamma}, v_{\vec{q}}]] \bar{\rho}(t, 0) \}, \quad (2.26c)$$

que, após alguma álgebra resulta em,

$$\begin{aligned} \left( \frac{dv_{\vec{q}}(t)}{dt} \right)_{p=\gamma} &= \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\vec{k}} |U_{\alpha}^{\gamma}(\vec{q})|^2 \{ [1 + v_{\vec{q}}(t)] [1 - f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)] [f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t) - v_{\vec{q}}(t) f_{\vec{k}}^{\alpha}(t)] \\ &\quad \times [1 - f_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha}(t)] \delta(\varepsilon_{\vec{k}+\vec{q}}^{\alpha} - \varepsilon_{\vec{k}}^{\alpha} - \hbar\omega_{\vec{q}}) \}, \end{aligned} \quad (2.27)$$

enquanto que, os termos  $\left( \frac{dv_{LO,\vec{q}}(t)}{dt} \right)_{An}$  e  $\left( \frac{dv_{TO,\vec{q}}(t)}{dt} \right)_{An}$ , referentes à interação anarmônica entre fônons ópticos e acústicos, são tratados na aproximação do tempo de relaxação, isto é



$$\frac{dQ_m(t)}{dt} = -\sum_{k=1}^n (P_m; P_k) \frac{dF_k(t)}{dt}, \quad (2.30)$$

onde  $(P_m; P_k)$  representa a função de correlação de  $P_m$  com  $P_k$  definida conforme a Eq.(1.18).

De acordo com a Eq.(2.30)  $\frac{dE_c(t)}{dt}$ ,  $\frac{dn_e(t)}{dt}$  e  $\frac{dn_h(t)}{dt}$  podem ser escritos como:

$$\frac{dE_c(t)}{dt} = -(H_c; H_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (H_c; N_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (H_c; N_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt} \quad (2.31)$$

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = -(N_e; H_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (N_e; N_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (N_e; N_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt}$$

$$\frac{dn_h(t)}{dt} = -(N_h; H_c) \frac{d\beta_c(t)}{dt} + (N_h; N_e) \frac{d(\mu_e(t)\beta_c(t))}{dt} + (N_h; N_h) \frac{d(\mu_h(t)\beta_c(t))}{dt}$$

onde, as várias funções de correlação calculadas de acordo com a Eq.(1.18) resultam em:

$$(H_c; H_c) = \sum_k [(E_G + \varepsilon_k^e)^2 f_k^e(t)(1 - f_k^e(t)) + (\varepsilon_k^h)^2 f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))]$$

$$(H_c; N_e) = \sum_k [(E_G + \varepsilon_k^e) f_k^e(t)(1 - f_k^e(t))] = (N_e; H_c)$$

$$(H_c; N_h) = \sum_k (\varepsilon_k^h) f_k^h(t)(1 - f_k^h(t)) = (N_h; H_c)$$

$$(N_e; N_e) = \sum_k f_k^e(t)(1 - f_k^e(t))$$

$$(N_e; N_e) = \sum_k f_k^e(t)(1 - f_k^e(t))$$

$$(N_h; N_h) = \sum_k f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))$$

$$(N_e; N_h) = (N_h; N_e) = 0.$$

Substituindo as funções de correlação nas Eqs.(2.31) obtém-se a evolução temporal das macrovariáveis  $E_c(t)$ ,  $n_e(t)$  e  $n_h(t)$  em termos da variação temporal das variáveis intensivas  $\{F_m\}$  termodinamicamente conjugadas às variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$ :

$$\begin{aligned} \frac{dE_c(t)}{dt} = & \sum_k [(E_G + \varepsilon_k^e) f_k^e(t)(1 - f_k^e(t)) \mu_e(t) + \varepsilon_k^h f_k^h(t)(1 - f_k^h(t)) \mu_h(t) \\ & - (E_G + \varepsilon_k^e)^2 f_k^e(t)(1 - f_k^e(t)) - (\varepsilon_k^h)^2 f_k^h(t)(1 - f_k^h(t))] \frac{d\beta_c(t)}{dt} \\ & + \sum_k [(E_G + \varepsilon_k^e) f_k^e(t)(1 - f_k^e(t)) \frac{d\mu_e(t)}{dt} + \varepsilon_k^h f_k^h(t)(1 - f_k^h(t)) \frac{d\mu_h(t)}{dt}] \beta_c(t) \end{aligned}$$

(2.32)

$$\frac{dn_e(t)}{dt} = \sum_k \left\{ f_k^e(1 - f_k^e) [\mu_e(t) - (E_G + \varepsilon_k^e)] \frac{d\beta_c(t)}{dt} + f_k^e(1 - f_k^e) \beta_c(t) \frac{d\mu_e(t)}{dt} \right\}$$

$$\frac{dn_h(t)}{dt} = \sum_k \left\{ f_k^h(1 - f_k^h) [\mu_h(t) - \varepsilon_k^h f_k^h(1 - f_k^h)] \frac{d\beta_c(t)}{dt} + f_k^h(1 - f_k^h) \beta_c(t) \frac{d\mu_h(t)}{dt} \right\}.$$

As Eqs.(2.29 e 2.32) podem ser escritas em termos de energia transformando a soma no espaço  $\vec{k}$  em integrais no espaço de energia de acordo com a regra:

$$\sum_k \rightarrow \frac{V}{2\pi^2} \int d^3\vec{k} = \frac{V}{2\pi^2} \left( \frac{2m_x}{\hbar^2} \right)^{3/2} \int_{E_G}^{\infty} (E - E_G)^{1/2} dE ,$$

onde  $m_x$  é a massa efetiva,  $E$  a energia e  $E_G$  o “gap de energia”.

Fazendo as transformações acima e igualando os termos correspondentes entre os conjuntos de equações (2.29) e (2.32) obtém-se um sistema de equações integro-diferenciais não-lineares acopladas nas variáveis  $\{\beta(t); \mu_e(t); \mu_h(t); \nu_{\vec{q}}(t)\}$ . Este sistema pode ser resolvido numericamente, a partir de condições iniciais pré-estabelecidas  $\{\beta(t_0); \mu_e(t_0); \mu_h(t_0); \nu_{\vec{q}}(t_0)\}$ , e tal solução fornece uma descrição da evolução temporal do sistema considerado.

## 2.6 - Resumo do Capítulo

Nesse capítulo foi apresentado um modelo para descrição da cinética ultrarápida do plasma fotoexcitado num semiconductor polar de “gap” direto. Na construção desse modelo procurou-se levar em conta os principais mecanismos de relaxação do excesso de energia dos portadores fotoinjetados pelo laser (portadores “quentes”). Esses mecanismos correspondem basicamente as trocas de energia envolvendo os subsistemas de portadores, fônons e o reservatório térmico. Foram ainda considerados no modelo, a influência da blindagem eletrônica (introduzida através da função dielétrica,  $\epsilon(\vec{q}, t)$ , presente no elemento de matriz que representa a interação polar) e a difusão ambipolar dos portadores para fora da região ativa da amostra.

Uma vez definido o modelo construiu-se, a partir do MOENE descrito no capítulo 1, um conjunto de equações de transporte não lineares nas variáveis macroscópicas  $\{Q_m(t)\}$  que caracterizam o estado termodinâmico de não-equilíbrio do sistema. No caso de um semiconductor polar de “gap” direto fotoexcitado as variáveis macroscópicas escolhidas foram: a energia e a concentração de portadores ( $E(t)$  e  $n(t) = n_c(t) = n_h(t)$ ) e também as populações de fônons ópticos ( $v_{\vec{q}}(t)$ ). A escolha do conjunto  $\{Q_m(t)\}$  baseou-se no fato de que, durante a evolução do plasma ao estado de equilíbrio é possível identificar um espectro de tempos de relaxação caracterizando uma seqüência de estágios nos quais o número de variáveis necessárias à descrição do sistema torna-se cada vez mais reduzido. Em seguida, obteve-se um conjunto de equações de transporte descrevendo a evolução temporal dessas variáveis macroscópicas.

As equações de evolução para as variáveis macroscópicas  $\{E_c(t); n(t); n(t)\}$  foram ainda escritas em termos da evolução temporal das variáveis termodinâmicas intensivas de não-equilíbrio, definidas pelo conjunto  $\{\beta_c(t); -\mu_c(t)\beta_c(t); -\mu_h(t)\beta_c(t)\}$ . Isto permitiu escrever um sistema de equações íntegro-diferenciais não-lineares acopladas nas variáveis  $\{\beta_c(t); \mu_c(t); \mu_h(t); v_{\vec{q}}(t)\}$ . Esse sistema pode ser resolvido numericamente a partir de condições iniciais conhecidas.

No próximo capítulo a teoria acima desenvolvida é aplicada ao estudo de algumas situações experimentais específicas.



## CAPÍTULO 3

# Cinética do Plasma Fotoexcitado em Semicondutores - O processo de Relaxação no GaAs

### 3.1 - Introdução

No capítulo anterior, o processo de relaxação num semicondutor fotoexcitado foi descrito de uma forma genérica, através de um modelo no qual foram considerados os principais canais de interação envolvendo o subsistema de portadores, o subsistema de fônons e o reservatório. Em seguida, utilizando-se o *Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio (MOENE)*, descrito no capítulo 1, construiu-se um conjunto de equações de evolução para as variáveis macroscópicas

$$\{ E_c(t); n_c(t); n_h(t); \nu_{\vec{q}}(t) \} ,$$

cujas soluções, mediante a uma técnica computacional apropriada, fornece um amplo leque de informações a respeito da evolução de variáveis como: concentração e pseudo-temperatura de portadores e fônons ópticos e, também, sobre as taxas de transferência de energia entre os diversos subsistemas. Uma aplicação desse modelo pode ser realizada e os resultados assim obtidos podem ser confrontados com aqueles, provenientes, de medidas feitas em laboratório. Tal comparação é sempre enriquecedora, pois em alguns casos sugere possíveis modificações no sentido de incrementar o alcance da teoria e, em outros, coloca à prova certas aproximações inerentes à construção do modelo, assim como pode indicar novas e interessantes linhas de pesquisa experimental.

Neste capítulo, essa aplicação é feita tomando o GaAs como exemplo de estudo do processo de relaxação em semicondutores. São comparados os resultados oriundos do presente trabalho, com alguns resultados experimentais disponíveis na literatura<sup>44,45</sup>.

Também é uma função do modelo prever o comportamento do sistema em determinadas circunstâncias, que eventualmente poderão vir a ser verificadas em laboratório.

As situações experimentais que foram selecionadas permitem, uma interessante investigação da influência da duração e da intensidade do pulso na evolução do plasma. O papel da concentração de portadores sobre a relaxação é também evidenciado através de modificações na intensidade da fonte (laser).

A eficiência dos principais mecanismos no processo de relaxação, descritos no capítulo 2, bem como a influência de certas peculiaridades, introduzidas no modelo como: a blindagem da interação elétron-fônon no potencial de Fröhlich; a difusão ambipolar de portadores para fora da região ativa da amostra; e a descrição dos fônons ópticos através de populações por modo; são analisados neste capítulo.

### 3.2 - Situações Experimentais Consideradas

Em experimentos onde se utilizam pulsos de laser ultracurtos, o método de excitação e prova tem desempenhado um importante papel na investigação de processos eletrônicos em semicondutores. O princípio básico nesse tipo de experimento é o seguinte: um pulso ultracurto (*excitação*) incide sobre a amostra que se deseja estudar modificando alguma propriedade óptica da mesma como por exemplo, a sua transmitância. Em seguida, um segundo pulso de luz ultracurto, de intensidade bem menor (*prova*), é lançado sobre a amostra, com a finalidade de obter informações a respeito da propriedade óptica modificada pelo primeiro pulso<sup>27-30</sup>.

A *espectroscopia luminescente resolvida no tempo* é uma técnica experimental, baseada no processo de recombinação radiativa, bastante utilizada na investigação de processos ultra-rápidos em semicondutores fortemente excitados. Mediante o uso dessa técnica uma amostra é excitada com pulsos de luz de uma determinada duração e o espectro luminescente é tomado em vários tempos de atraso após cada pulso de excitação.

A partir do espectro de luminescência resolvida no tempo é possível acompanhar

a relaxação da variável termodinâmica interpretada como a pseudo-temperatura de não-equilíbrio dos portadores  $T_c^*(t)$ . Para tanto é preciso lembrar que, de acordo com a teoria da função resposta o espectro de recombinação é dado por,

$$I(\omega|t) = 2\pi\omega \sum_{\vec{k}} |G_R(\omega)|^2 f_{\vec{k}}^e(t) f_{\vec{k}}^h(t) \delta(\hbar\omega - E_G - \varepsilon_{\vec{k}}^e - \varepsilon_{\vec{k}}^h),$$

onde  $G_R(\omega)$  representa o elemento de matriz da interação elétron-radiação [cf. Eq. (2.21b)], a função delta encarrega-se da conservação de energia no processo, e  $f_{\vec{k}}^e(t), f_{\vec{k}}^h(t)$  representam as populações de elétrons e buracos envolvidos no processo. É importante chamar a atenção à dependência temporal, cuja presença resulta do fato de estar-se realizando um experimento resolvido no tempo e assim – como claramente mostra a expressão acima – o espectro depende do estado macroscópico do sistema no momento em que a medida é realizada.

Conforme mostrado no capítulo anterior, as quantidades  $f_{\vec{k}}^\alpha(t)$  representam distribuições instantâneas dos portadores ( $\alpha = e$  para elétrons e  $\alpha = h$  para buracos) apresentando uma forma de distribuições do tipo Fermi-Dirac [caracterizadas pela pseudo-temperatura  $T_c^*(t)$  e pelo pseudo-potencial químico  $\mu_\alpha(t)$ ]. Porém, nas condições experimentais consideradas, pode-se aproximar essas populações por expressões do tipo,

$$f_{\vec{k}}^e(t) \cong \exp\{-[\varepsilon_{\vec{k}}^e + E_G - \mu_e(t)]/k_B T_c^*(t)\}$$

$$f_{\vec{k}}^h(t) \cong \exp\{-[\varepsilon_{\vec{k}}^h - \mu_h(t)]/k_B T_c^*(t)\},$$

a qual levando em conta que,

$$n(t) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^\alpha(t),$$

pode ser reescrita na forma,

$$f_k^\alpha(t) \cong n(t) \frac{4\pi^3 \hbar^3}{[2\pi m_\alpha k_B T_c^*(t)]^{3/2}} \exp\{-\varepsilon_k^\alpha / k_B T_c^*(t)\}$$

Usando esta expressão naquela para o espectro de recombinação, este último, após algumas manipulações, pode ser escrito na forma,

$$I(\omega|t) = \alpha(\omega|t) \exp\left\{-\frac{\hbar\omega}{k_B T_c^*(t)}\right\}$$

onde,  $\alpha(\omega|t)$  é dado por,

$$\alpha(\omega|t) = 2\pi\omega \sum_k |G_R(\omega)|^2 \frac{16\pi^6 \hbar^6 n^2}{[2\pi k_B T_c^*(t)]^3} \frac{1}{m_e^{3/2} m_h^{3/2}} \delta(\hbar\omega - E_G - \varepsilon_k^e - \varepsilon_k^h).$$

Como na região das maiores frequências no espectro  $\alpha$  varia muito pouco com a frequência  $\omega$ , então a pseudo-temperatura dos portadores  $T_c^*(t)$  pode ser estimada, pela relação:

$$\frac{1}{T_c^*(t)} = \left| \frac{k_B}{\hbar} \frac{d \ln I(\omega|t)}{d\omega} \right|,$$

ou seja, a pseudo-temperatura é inversamente proporcional à tangente do logaritmo da luminescência no lado das maiores frequências<sup>40,46</sup>.

Esse procedimento para determinação de  $T_c^*(t)$  pode ser ilustrado observando os espectros de luminescência resolvida no tempo para uma amostra de CdSe a 1.8K, que encontram-se exibidos na **figura 3.1**<sup>(47)</sup>. A partir da equação acima e dos espectros

da figura 3.1 observa-se que, na região das frequências maiores, para tempos crescentes, a pseudo-temperatura associada aos portadores decresce (pois a inclinação da curva cresce) conforme era esperado, em virtude de processos dissipativos ocorrendo no sistema. No experimento acima mencionado as amostras de CdSe foram excitadas com pulsos de luz de duração de 10 ps e o espectro foi tomado em vários tempos de atraso após cada pulso de excitação. Nota-se ainda que, a forma espectral da luminescência muda acentuadamente durante os primeiros 100ps e após isso, uma estreita banda persiste com poucas mudanças na forma. Isto acompanha a variação (diminuição) da densidade com o tempo já que a área abaixo da curva (espectro) é proporcional à densidade.

Visando investigar os efeitos das condições experimentais sobre o comportamento do sistema foram consideradas três situações. Na primeira (**caso A**), o pulso de excitação é curto (6.0ps), a energia do fóton é 2.23eV e a energia de excitação é 15.0 mJ/cm<sup>2</sup>. Na segunda, (**caso B**), a largura do pulso de excitação é relativamente longa (30ps), a energia do fóton é 2.34eV e a energia de excitação é 10.0 mJ/cm<sup>2</sup>. Finalmente, a terceira, (**caso C**), representa uma variante do caso A, com a energia de excitação reduzida por um fator de 10<sup>3</sup>. Em todos os casos acima mencionados, a temperatura do banho é de 300K e os casos **A** e **B** correspondem à situações experimentais específicas provenientes da literatura <sup>44,45</sup> e que são brevemente descritas na próxima seção.

Para maior facilidade de acompanhamento do leitor os principais parâmetros que caracterizam os três casos encontram-se tabelados abaixo.

**Tabela I.** Condições experimentais admitidas no problema

SITUAÇÃO	$\hbar\omega_L$ (eV)	$t_L$ (ps)	$I_L$ (mJ/cm <sup>2</sup> )	$T_B$ (K)
<b>A</b>	2.23	6.0	15.0	300
<b>B</b>	2.34	30.0	10.0	300
<b>C</b>	2.23	6.0	0.015	300

Na **tabela I**,  $\hbar\omega_L$  é a energia do fóton,  $t_L$  representa a duração do pulso (cujo perfil, neste trabalho, é suposto retangular),  $I_L$  indica a densidade de energia e  $T_B$  a temperatura do banho.

### 3.3 - Características do Material

O GaAs é o semiconductor de maior aplicação em opto-eletrônica<sup>(48)</sup>. Ele é formado pelos elementos Ga e As, dos grupos III e V respectivamente, e cristaliza na estrutura do tipo “zinc-blende”.

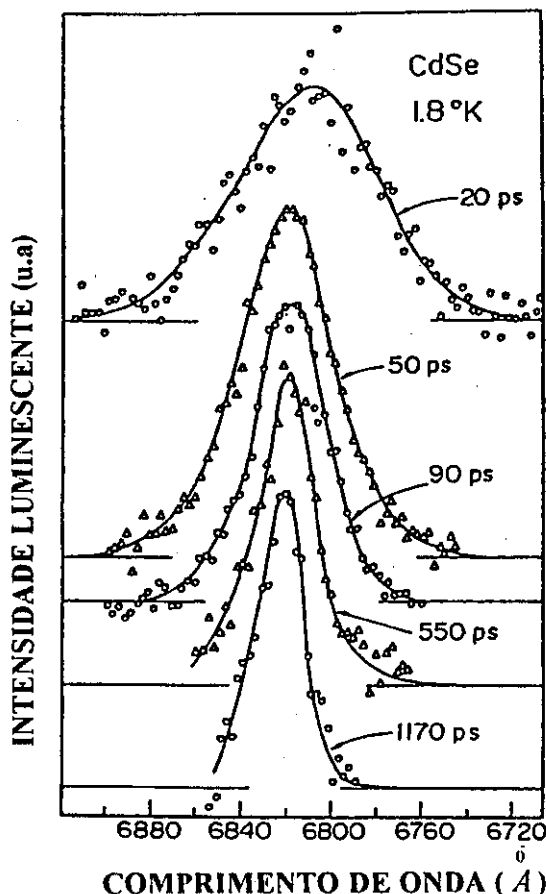
Conforme foi mencionado no capítulo 2, o presente trabalho considera como estados de valência somente aqueles localizados na banda de buracos pesados . A densidade dos estados da banda de buracos leves e da banda deslocada pela interação spin-órbita são inferiores à densidade de estados da banda de buracos pesados e, por esta razão, não são levados em conta. Já na banda de condução, apenas o vale central no ponto  $\Gamma$  é considerado, eliminando-se, com isso, a possibilidade de qualquer mecanismo de espalhamento lateral (espalhamento intervalas). Com tais simplificações, o problema da relaxação de portadores fotoexcitados no GaAs passa a ser observado do ponto de vista de um modelo constituído de duas bandas parabólicas, na aproximação de massa efetiva, e a representação em termos de elétrons (na banda de condução) e de buracos (associados aos estados desocupados da banda de valência) será utilizada.

Os parâmetros característicos do GaAs encontram-se listados na **tabela II** abaixo.

**Tabela II.** Parâmetros para o GaAs.  $m_0$  é a massa de repouso do elétron.

QUANTIDADE	SÍMBOLO	GaAs
Energia do "gap" a 300K <sup>49</sup>	$E_G$ (eV)	1.43
Energia do fonon LO <sup>50</sup>	$\hbar\omega_{LO}$ (meV)	37
Energia do fonon TO <sup>50</sup>	$\hbar\omega_{TO}$ (meV)	34
Constante dielétrica óptica <sup>50</sup>	$\epsilon_\infty$	11
Constante dielétrica estática <sup>50</sup>	$\epsilon_0$	12
Massa efetiva do elétron <sup>51</sup>	$m_e^*$	$0.068 m_0$
Massa efetiva do buraco <sup>51</sup>	$m_h^*$	$0.5 m_0$
Potencial de deformação acústica para elétrons <sup>52</sup>	$E_A^e$ (eV)	7.0
Potencial de deformação acústica para buracos <sup>52</sup>	$E_A^h$ (eV)	3.5
Potencial de deformação óptica <sup>52</sup>	$E_h^y$ (eV/cm)	$6.5 \times 10^8$
Velocidade do som <sup>53</sup>	$s$ (cm/s)	$5.2 \times 10^5$
Densidade <sup>53</sup>	$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	5.31
Parâmetro de rede <sup>49</sup>	$a$ (Å)	5.65
Volume da célula unitária <sup>53</sup>	$V$ (cm <sup>3</sup> )	$1.8 \times 10^{-22}$
Raio de Brillouin <sup>53</sup>	$R_B$ (cm <sup>-1</sup> )	$1.1 \times 10^7$





**Figura 3.1** – Espectro de luminescência resolvida no tempo para amostras de CdSe a 1.8K<sup>(47)</sup>.

### 3.4 - A Relaxação do Plasma Fotoexcitado

As equações de evolução (2.29 e 2.32), obtidas no capítulo 2, para as macrovariáveis

$$\{E_c(t); n_e(t); n_h(t); v_{\vec{q}}(t)\}$$

caracterizando um semiconductor fora do equilíbrio térmico, serão agora usadas para investigar o processo de relaxação numa amostra de GaAs submetida às condições de excitação descritas na seção 3.2 (vide tabela I na página 48). Para isso é necessário

definir as condições iniciais do problema, isto é,

$$\{\beta_c(0), \mu_c(0), \mu_h(0), v_{\vec{q}}(0)\}.$$

Aqui convêm esclarecer que este valor inicial refere-se a situação na amostra após um curto tempo de aplicação do laser, excitador, e criador do plasma (i.e. os pares elétrons e buracos). Isto é consequência de que o plasma é formado após se ter atingido uma concentração de portadores da ordem de  $10^{16}\text{cm}^{-3}$  (à concentrações menores se tem uma mistura de portadores com um gás de excitons e complexos excitônicos). A concentração inicial  $n(0)$  - isto é, nesse instante - é determinada com base no produto do coeficiente de absorção pelo fluxo de radiação do laser, e o intervalo desde o começo do pulso do laser até o momento em que a concentração acima indicada foi alcançada. Os valores iniciais para o cálculo da pseudo-temperatura e pseudo-potenciais químicos segue-se de que a energia dos portadores é dada por,

$$E(0) = \sum_{\vec{k}} [(\epsilon_{\vec{k}}^v + E_G) f_{\vec{k}}^v(0) + \epsilon_{\vec{k}}^h f_{\vec{k}}^h(0)],$$

e a concentração dos portadores é,

$$n(0) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^v(0) = \frac{1}{V} \sum_{\vec{k}} f_{\vec{k}}^h(0),$$

já que o material é intrínseco.

As distribuições conforme já dito, adquirem uma forma do tipo Fermi-Dirac, que, nas condições experimentais, podem ser muito bem aproximadas por uma do tipo Maxwell-Boltzmann, com concentração inicial  $n(0)$  e pseudo-temperatura inicial  $T_c^*(0)$ , como já visto, e assim um rápido cálculo indica que,

$$E(0) \cong 2n(0) \frac{3}{2} k_B T_c^*(0) = n(0) [\hbar\omega - E_G],$$

onde a última quantidade expressa o excesso de energia cinética fornecida pelos fótons na formação de cada par elétron-buraco. Consequentemente,

$$T_c^*(0) = \frac{1}{3k_B} [\hbar\omega - E_G],$$

que proporciona o valor inicial requerido para a pseudo-temperatura.

Da expressão para a concentração, uma vez obtida a pseudo-temperatura inicial, calculam-se os pseudo-potenciais químicos iniciais, ou seja,

$$n(t) = n_{\alpha}^0(t) F_{1/2}[\beta_c(t) \mu_{\alpha}(t)]$$

onde,

$$n_{\alpha}^0(t) = 2[2\pi m_{\alpha} k_B T_c^*(t) / h^2]^{3/2},$$

e

$$F_{1/2}(\beta_c(t) \mu_{\alpha}(t)) = \int_{E_{ci}}^{\infty} \frac{\varepsilon^{1/2} d\varepsilon}{[1 + \exp(\beta_c(t)(\varepsilon - \eta))]},$$

com,

$$\varepsilon = \beta_c(t)(E - E_{ci}) \quad \text{e} \quad \eta = \beta_c(t)(\mu_{e(h)}(t) - E_{ci}).$$

Usando os valores iniciais da concentração e da temperatura de portadores, obtém-se os valores iniciais dos pseudo-potenciais químicos  $\mu_e(0)$  e  $\mu_h(0)$ .

As populações de fônons ao tempo inicial escolhido encontram-se em equilíbrio térmico com o reservatório, podendo ser descritas por uma distribuição tipo Planck:

$$v_{\vec{\gamma}}(0) = [\exp(\beta_R(\hbar\omega_{\vec{\gamma}}) - 1)]^{-1}$$

onde,  $\beta_R^{-1} = k_B T_R$  com  $T_R$  representando a temperatura do reservatório e  $\hbar\omega_{\vec{\gamma}}$  a relação de dispersão para fônons ópticos e acústicos.

Uma vez definidas as condições iniciais do problema, isto é, dados

$$\{\beta_c(0); \mu_e(0); \mu_h(0); v_{\vec{\gamma}}(0)\},$$

o conjunto de equações acopladas íntegro-diferenciais nas variáveis

$$\{\beta_c(t); \mu_e(t); \mu_h(t); v_{\vec{\gamma}}(t)\},$$

que governa a dinâmica do sistema, é resolvido computacionalmente e os resultados referentes à cada um dos casos são mostrados nas seções subseqüentes.

### 3.3.1) Resultados Correspondentes ao Caso A<sup>44</sup>

Nesse experimento fez-se uso da técnica de espectroscopia luminescente resolvida no tempo. Os cristais de GaAs mantidos na temperatura ambiente foram excitados por um único pulso de largura de 6ps comprimento de onda igual a  $1.55\mu m$  e uma energia de excitação (densidade de energia) igual a  $15mJ/cm^2$ . O excesso de energia cinética com que os elétrons foram injetados na banda de condução é então de  $0.8eV$  correspondendo à fotoinjeção com uma energia do fóton igual a  $2.23eV$ .

A seguir são dadas as condições experimentais da Ref.[44] e as correspondentes condições iniciais necessárias à solução numérica do sistema de equações integro-diferenciais que descreve a evolução das variáveis intensivas do modelo. Os pontos experimentais mostrados na **figura 3.2** foram obtidos a partir do espectro de luminescência resolvido no tempo mediante o uso da relação

$$\frac{1}{T_c^*(t)} = \left| \frac{k_B}{\hbar} \frac{d \ln I(\omega|t)}{d\omega} \right|,$$

que foi descrita na seção anterior.

**Condições Iniciais**

$$T_c(0) = 3092K$$

$$\mu_e(0) = -0.659eV$$

$$\mu_h(0) = -2.889eV$$

$$n(0) = 0.67 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$$

$$\nu_{LO}(0) = 0.3146$$

$$\nu_{TO}(0) = 0.3675$$

**Condições Experimentais**

$$\hbar\omega_L = 2.23eV$$

$$t_L = 6.0ps$$

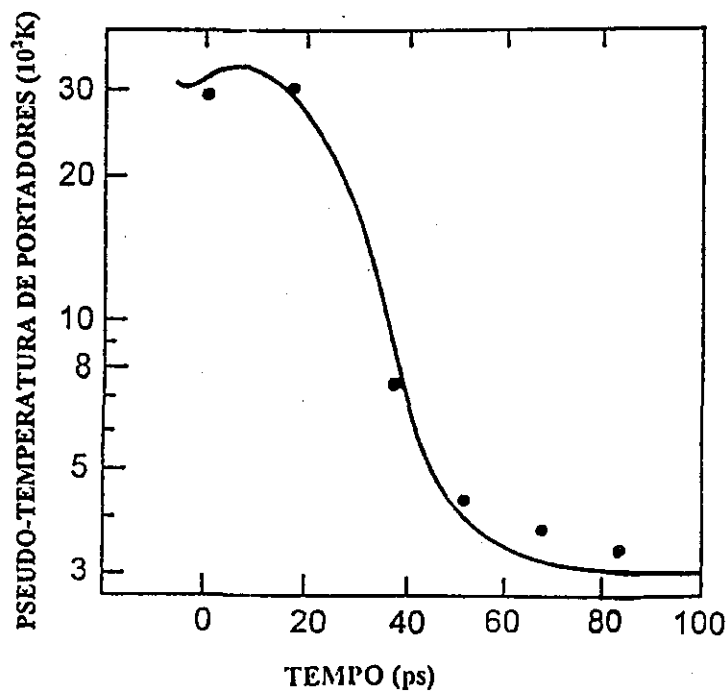
$$I_L = 15.0mJ / \text{cm}^2$$

$$T_B = 300K$$

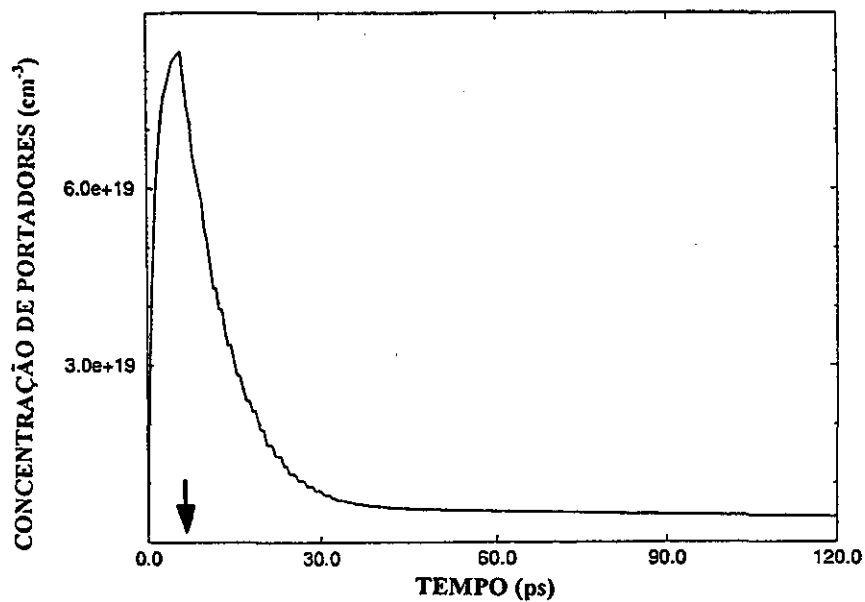
A **figura 3.2** ilustra a evolução temporal da pseudo-temperatura dos portadores no GaAs submetido a uma forte excitação nas condições indicadas, evidenciando uma boa concordância entre a previsão teórica (linha cheia) e o experimento (pontos).

A **figura 3.3** mostra a evolução temporal da densidade de portadores a partir de uma concentração inicial  $n(0)$  da ordem  $10^{16}$  portadores/cm<sup>3</sup>. A ação do laser promove um rápido crescimento da concentração, do valor  $n(0)$  (no início do pulso) à, aproximadamente  $8.3 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$  (no final do pulso). Com a remoção do laser, a concentração decresce pela influência dos mecanismos de difusão ambipolar e de recombinação de pares elétron-buraco.

A recombinação torna-se relevante somente no final do processo quando portadores e fônons já encontram-se termalizados com o banho mas, com uma concentração de portadores ainda superior ao seu o valor de equilíbrio (vale ainda ressaltar que, quando a concentração diminui abaixo de aproximadamente  $10^{16} \text{ cm}^{-3}$  o fluido de portadores condensa-se num gás de excitons). Nesse estágio a recombinação é o principal mecanismo que leva o sistema a alcançar o estado final de equilíbrio. Portanto, é o mecanismo de difusão ambipolar que reduz sensivelmente os valores da concentração de portadores, conforme está indicado na **figura 3.3**.



**Figura 3.2** - Evolução da pseudo-temperatura dos portadores: a linha cheia representa a previsão teórica do modelo e os pontos foram obtidos a partir do experimento descrito na referência [44].



**Figura 3.3** - Evolução da concentração de portadores segundo o presente modelo nas condições do experimento da referência [44]. A seta indica o final do pulso.

Uma análise dos subsistemas envolvendo os fônons é agora realizada com a população de fônons sendo dada pela Eq. 2.13c do capítulo 2:

$$\nu_{\vec{q}}(t) = \text{Tr}\{a_{\vec{q}}^+ a_{\vec{q}} \bar{\rho}(t,0)\} = [\exp(F_{\vec{q}}(t)) - 1]^{-1},$$

com  $a_{\vec{q}}^+$  ( $a_{\vec{q}}$ ) representando os operadores criação (aniquilação) de fônons no modo  $\vec{q}$ , no ramo  $\gamma$  e  $F_{\vec{q}}(t)$  é o parâmetro de Lagrange introduzido pelo método variacional.  $F_{\vec{q}}(t)$  pode ser obtido considerando  $\nu_{\vec{q}}(t)$  como uma distribuição “instantânea” do tipo Planck. Nesse caso,

$$\nu_{\vec{q}}(t) = \left[ \exp\left(\frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T_{\vec{q}}^*(t)}\right) - 1 \right]^{-1},$$

que permite introduzir a definição de uma pseudo-temperatura associada ao modo  $\vec{q}$  no ramo  $\gamma$ , ou seja, é introduzida pela redefinição do parâmetro de Lagrange na forma

$$F_{\vec{q}}(t) = \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B T_{\vec{q}}^*(t)}.$$

Evidentemente, da expressão acima tal *pseudo-temperatura do modo* pode ser obtida uma vez que se conheça a população  $\nu_{\vec{q}}(t)$ , já que

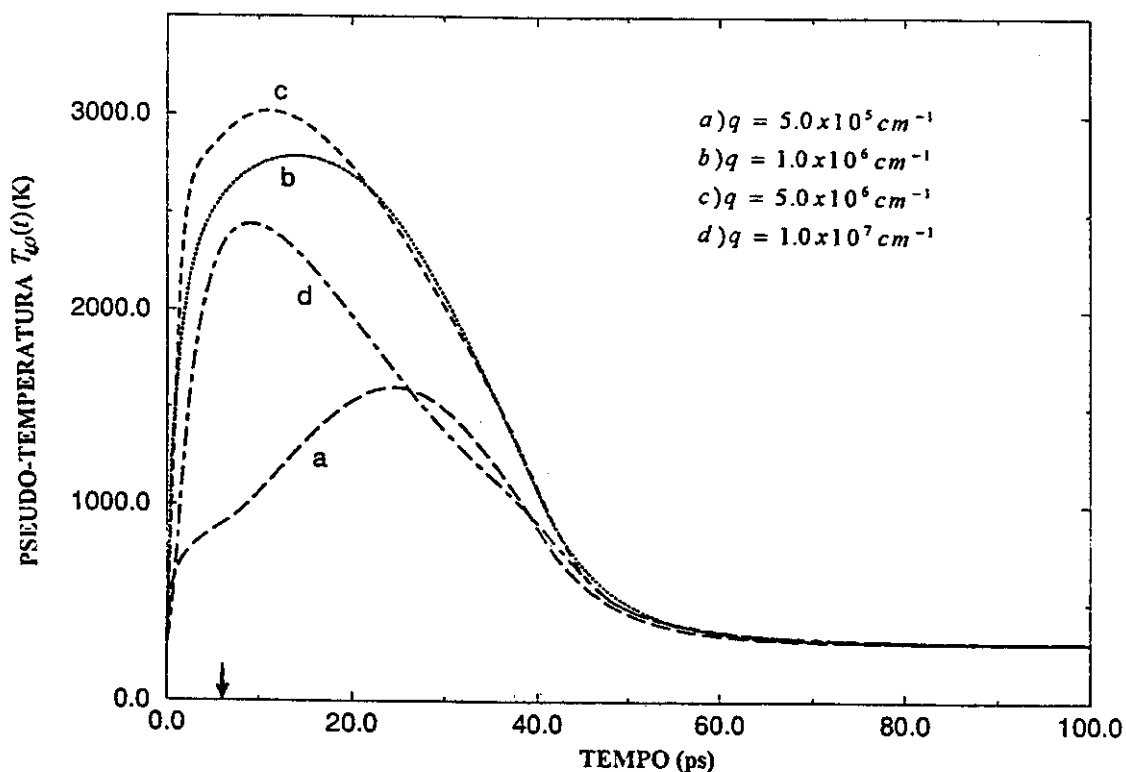
$$T_{\vec{q}}^*(t) = \frac{\hbar\omega_{\vec{q}}}{k_B \ln[1 + \nu_{\vec{q}}^{-1}(t)]},$$

e esta população – como será visto mais adiante – pode ser obtida a partir do espectro de espalhamento Raman de fônons.

A **figura 3.4** ilustra a evolução das populações correspondentes a quatro modos LO, em termos de sua pseudo-temperatura por modo. O resultado claramente indica

que inicialmente, a taxa de emissão de fônons LO é superior à sua taxa de decaimento, ocasionando uma concentração em excesso de

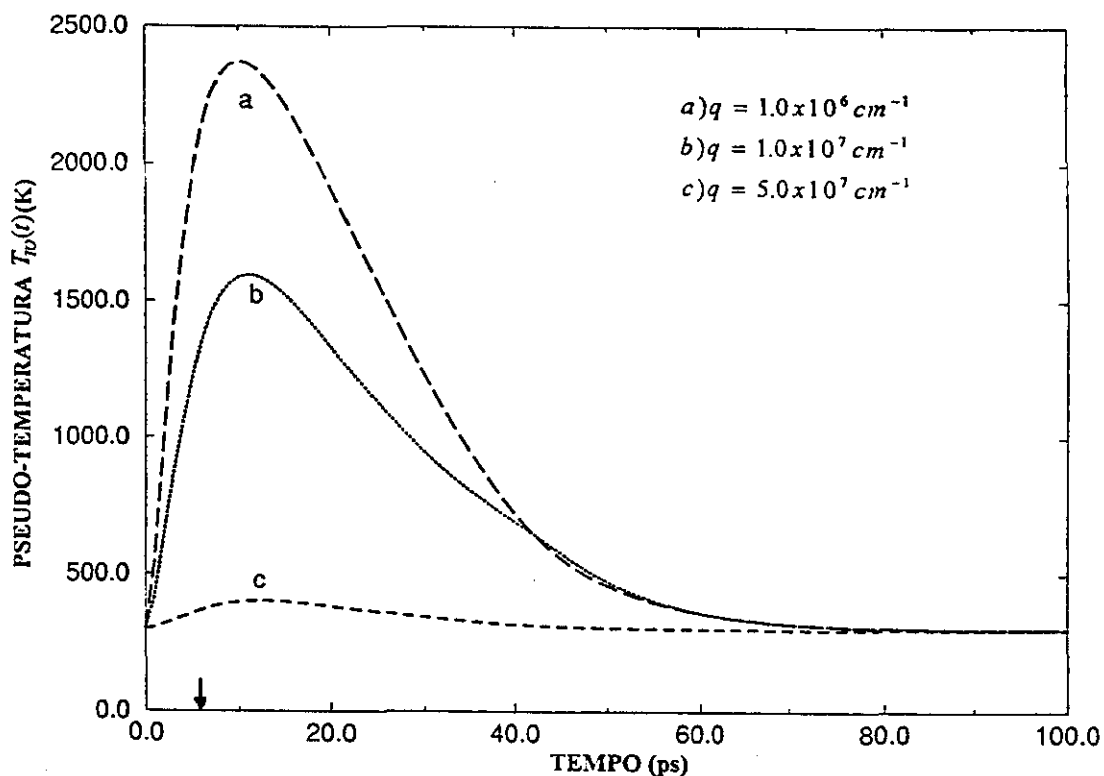
fônons LO e dando origem ao efeito “bottleneck”, através do qual o canal de relaxação de energia entre portadores-fônons LO perde sua eficiência. Em tempos da ordem de dezenas de picossegundos os modos LO termalizam entre si e com os portadores e continuam transferindo seu excesso de energia ao banho de fônons acústicos que encontra-se na mesma temperatura do reservatório térmico.



**Figura 3.4** - Evolução das pseudo-temperaturas por modo correspondente aos modos LO :  $q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_c = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_d = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . Com a seta indicando o final do pulso.



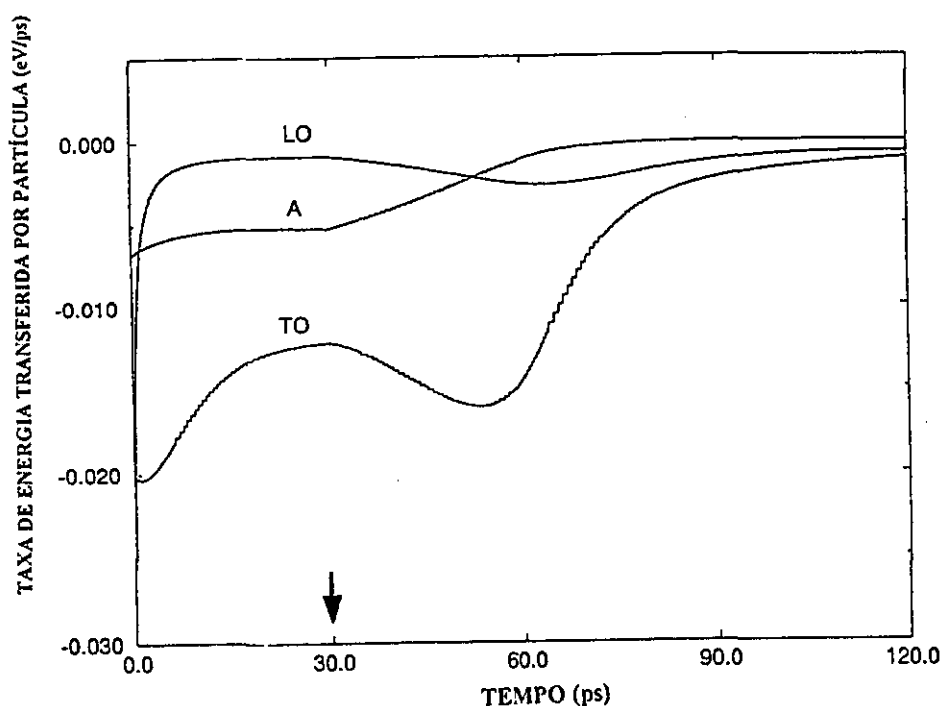
A **figura 3.5** exibe a evolução da pseudo-temperatura correspondentes aos modos  $q_a = 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 10^7 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_c = 5.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$  de fônons ópticos transversais TO. Na presente situação envolvendo uma alta concentração de portadores, devido ao efeito de "bottleneck" do canal de relaxação envolvendo os portadores e os fônons LO, as populações de fônons TO assumem o papel de principal canal de relaxação de energia entre portadores e fônons ópticos e, como consequência, a pseudo-temperatura associada a essas populações de fônons cresce substancialmente.



**Figura 3.5-** Evolução da pseudo-temperatura por modo correspondente aos

modos TO:  $q_a = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_c = 5.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . A seta indica o final do pulso.

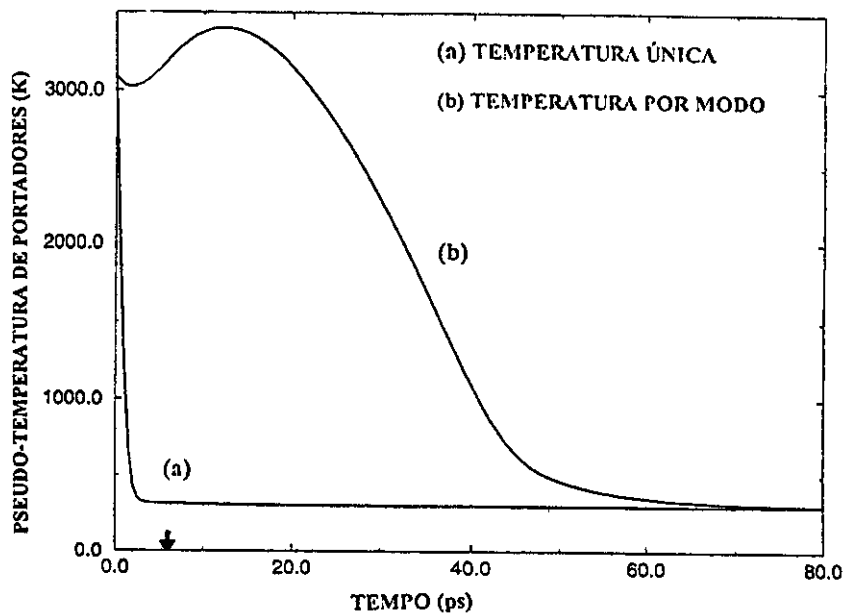
O papel desempenhado pelas populações de fônons fora do equilíbrio na relaxação dos portadores pode ser melhor entendido considerando-se a **figura 3.6**, onde as designações LO, TO e A se referem, respectivamente as taxas de transferência de energia entre portadores e fônons ópticos longitudinais, transversais e fônons acústicos. O papel dominante da interação polar (vide lado esquerdo da **figura 3.6**) fica bem caracterizado no início do processo de relaxação, porém, esse canal perde rapidamente a sua eficiência em função da geração de populações não equilibradas de fônons LO. Conseqüentemente, a relaxação passa a ser comandada pela interação entre portadores e fônons TO, com a taxa TO suplantando a taxa LO. Em tempos da ordem de 100ps essas taxas tornam-se desprezíveis, correspondendo a uma termalização mútua entre portadores e os subsistemas de fônons.



**Figura 3.6** - Evolução das taxas de transfêrencia de energia, por partícula, dos portadores para os ramos de fônons: LO, TO e A. A seta indica o final do pulso.

A fim de mostrar a importância crucial de se levar em conta distribuições não equilibradas de fônons é considerada, uma situação na qual o subsistema de fônons ópticos é descrito por uma distribuição de Planck caracterizado por uma pseudo-temperatura única. Essa hipótese implica em uma consideração eqüiprovável de todos os modos de vibração que compõem o espaço  $\vec{q}$ , isto é, todos os modos são igualmente excitados ou desexcitados durante o processo de relaxação, correspondendo sempre ao mesmo número de ocupação.

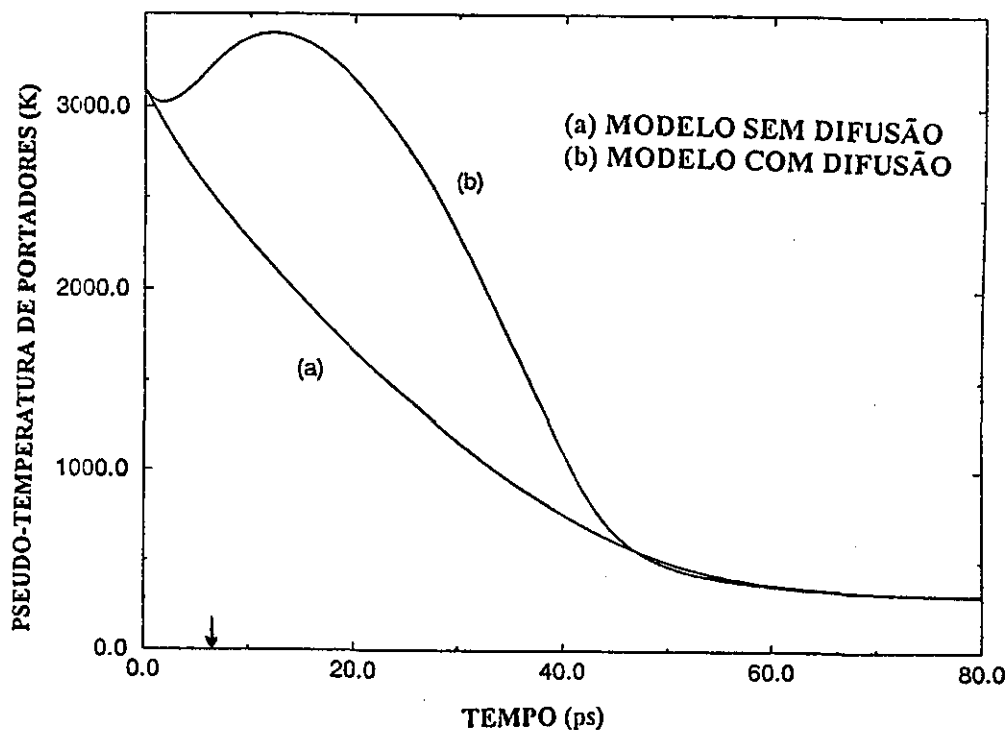
Na **figura 3.7** os dois tratamentos são comparados através da evolução da pseudo-temperatura dos portadores. Na curva (a) os fônons ópticos foram descritos por uma pseudo-temperatura única  $T_{LO(TO)}^*(t)$ , enquanto que, na curva (b), um tratamento por modo foi empregado. A diferença entre as curvas (a) e (b), indica a grande importância de se levar em conta o fato dos fônons ópticos não estarem termalizados internamente. A aproximação de pseudo-temperatura única para os fônons ópticos é boa somente numa escala de tempo de dezenas de picossegundos, quando os modos já atingiram o equilíbrio térmico mútuo e como já visto, com os próprios portadores.



**Figura 3.7** - O efeito dos fônons na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores : (a) fônons ópticos com pseudo-temperatura única; (b) fônons ópticos com pseudo-temperatura por modo. A seta indica o final do pulso.

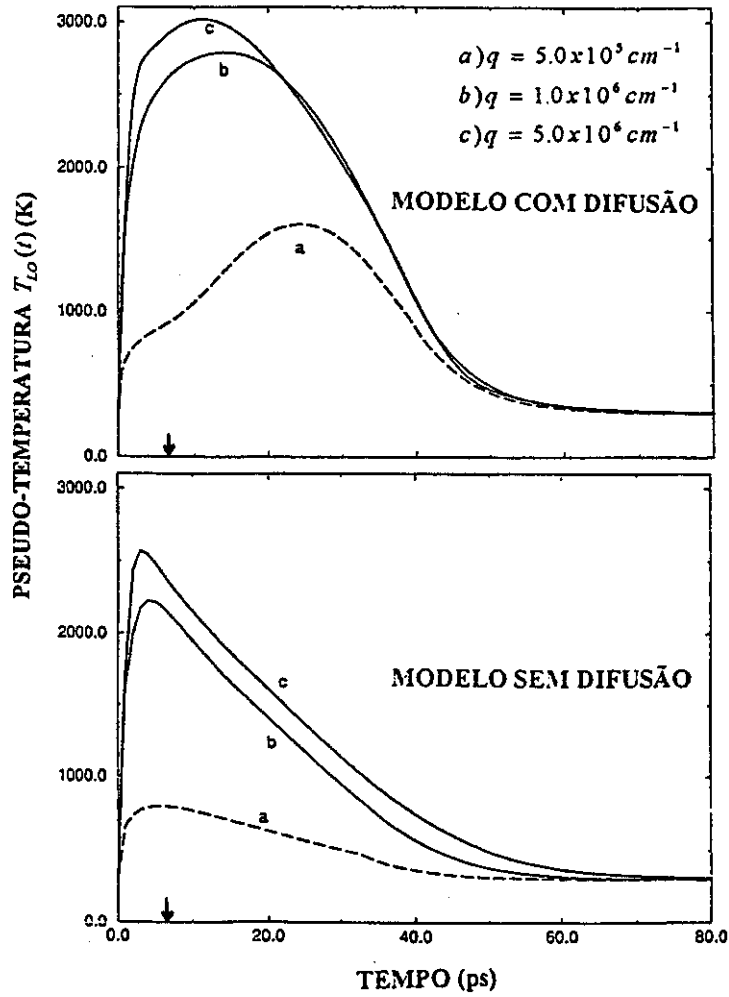
Além da interação com os fônons o presente modelo considera ainda a difusão ambipolar dos portadores e a blindagem da interação elétron-fônon. A seguir é visto como esses efeitos afetam o processo de relaxação.

A **figura 3.8** ilustra a influência da difusão ambipolar na relaxação da pseudo-temperatura dos portadores. Na curva (a) a difusão ambipolar foi desprezada enquanto que, na curva (b) seus efeitos foram levados em conta, evidenciando-se, a sua relevância para o processo de relaxação.



**Figura 3.8** - Influência da difusão ambipolar na relaxação pseudo-temperatura dos portadores: (a) sem difusão, (b) com difusão. A seta indica o final do pulso.

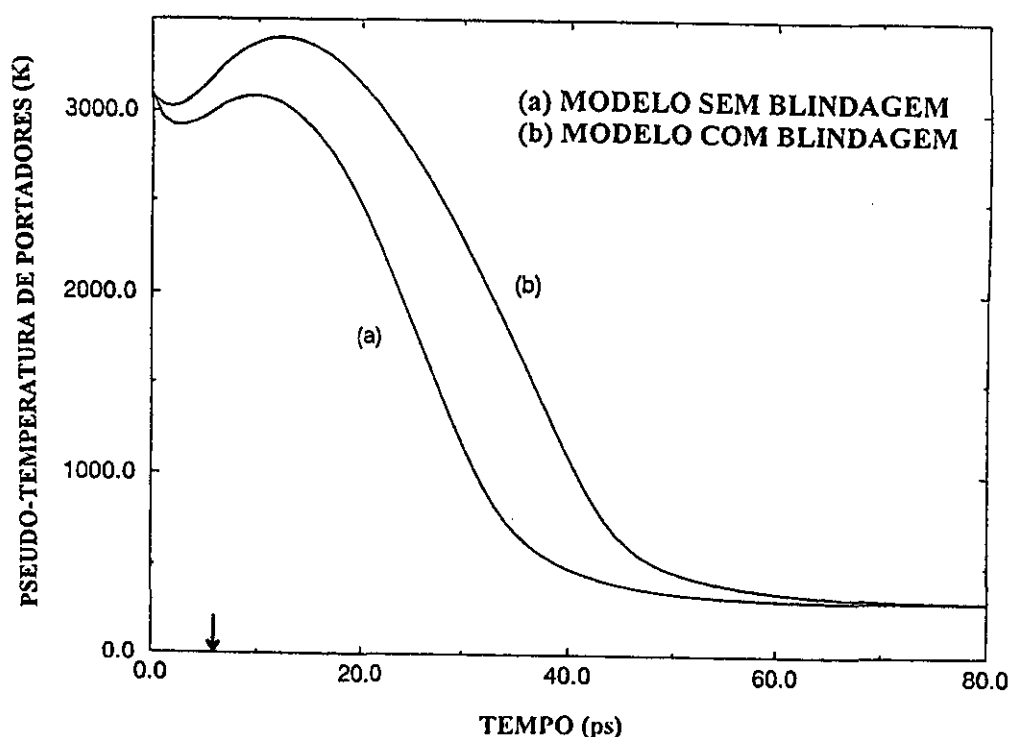
O efeito da difusão ambipolar também modifica significativamente a relaxação dos modos LO. Essa influência pode ser percebida observando-se a **figura 3.9**, onde a parte superior descreve a evolução dos modos LO com o efeito de difusão incorporado no modelo enquanto que, na parte inferior, esse efeito é desconsiderado.



**Figura 3.9** - Influência da difusão ambipolar na evolução dos modos LO caracterizados pelos vetores:  $q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_c = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  em condições de alta densidade de portadores. A seta indica o final do pulso.

perturbações dipolares causadas pelas vibrações da rede cristalina (fônons LO). De fato, cada portador, enquanto interage com os fônons (LO), é influenciado pela presença dos demais portadores, e essa interação portador-portador blindará a interação portador-fônon. O efeito da blindagem no acoplamento elétron-fônon é levado em conta através da função dielétrica  $\varepsilon(q|\epsilon)$  que aparece no elemento de matriz da interação de Fröhlich (Eq.(2.21e) do capítulo 2).

O efeito de blindagem eletrônica pode ser verificada observando-se a **figura 3.10**. Na curva (a) o efeito de blindagem foi desprezado enquanto que, na curva (b), ele foi incorporado ao modelo. Comparando-se as curvas, observa-se que, para esse caso onde a concentração de portadores é alta, a relaxação da pseudo-temperatura dos portadores é bastante sensível aos efeitos de blindagem

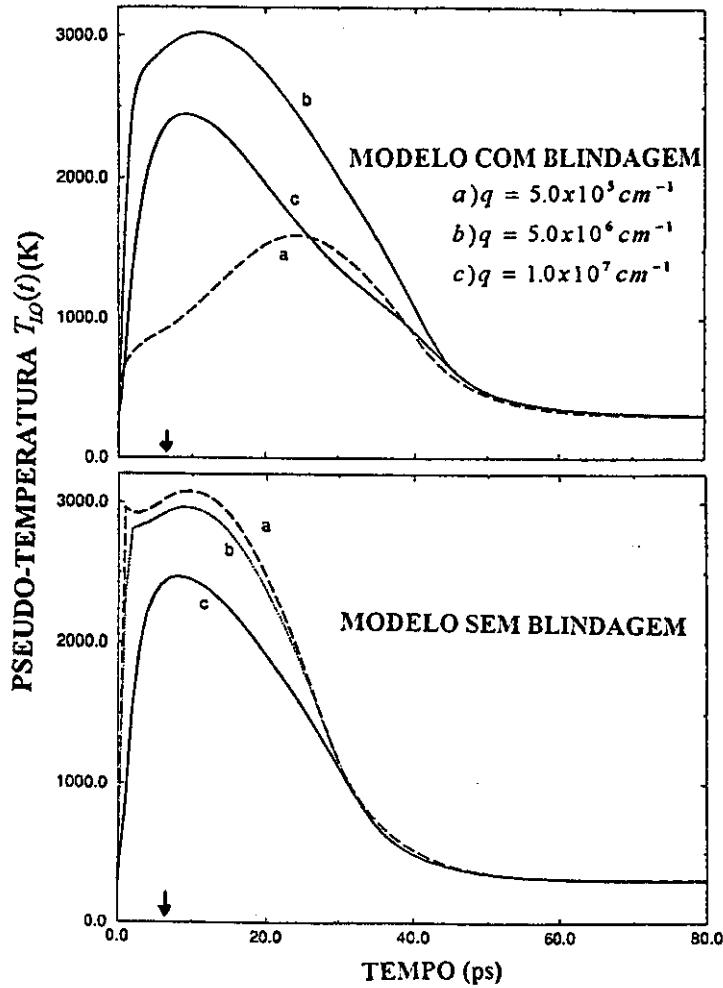


**Figura 3.10** - O efeito de blindagem na interação elétron-fônon sobre a relaxação da pseudo-temperatura dos portadores: (a) sem blindagem; (b) com blindagem. A seta indica o final do pulso.

A blindagem eletrônica também interfere na evolução das populações dos modos, pois ela age no sentido de reduzir a intensidade da interação polar entre portadores e fônons LO. Isso pode ser observado a partir da **figura 3.11** onde é exibida a evolução da pseudo-temperatura correspondente a alguns modos de fônons LO. Na parte superior, a blindagem eletrônica foi levada em conta na interação elétron-fônon enquanto que, na parte inferior, ela foi removida do acoplamento elétron-fônon. O efeito de blindagem, dentro da região ativa de excitação dos modos na zona de Brillouin (centro da zona), pode ser constatado acompanhando-se a evolução da pseudo-temperatura associada ao modo  $q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-3}$  no contexto das duas abordagens (com e sem blindagem). Quando a blindagem é levada em conta, (parte superior da figura), a pseudo-temperatura correspondente ao modo  $q_a$  cresce porém, mantêm-se bem abaixo das pseudo-temperaturas características dos modos  $q_b$  e  $q_c$ ; entretanto, quando a blindagem é retirada (parte inferior da figura), o modo  $q$  é fortemente excitado e a pseudo-temperatura a ele associada cresce substancialmente ultrapassando aquelas correspondentes aos modos  $q$  e  $q_c$ . Esse resultado indica que na ausência de blindagem eletrônica uma grande quantidade de energia foi transferida do subsistema de portadores para o modo de fônon LO dando origem ao rápido crescimento da pseudo-temperatura associada a esse modo ( $q$ ) conforme mostra a parte inferior da figura 3.11.

Assim, os resultados apresentados nessa subseção reforçam o papel dominante desempenhado pelas distribuições não equilibradas de fônons ópticos no processo de relaxação do plasma e indicam também, que uma boa concordância com os resultados experimentais pode ser obtida quando se leva em conta o efeito da difusão ambipolar e, em menor grau, o efeito da blindagem eletrônica.

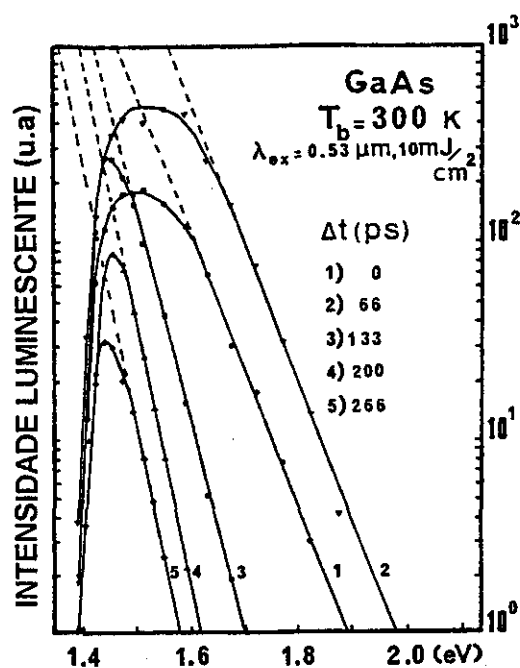




**Figura 3.11** - O efeito da blindagem eletrônica da interação polar na relaxação da pseudo-temperatura correspondente aos modos LO caracterizados pelos vetores  $q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_c = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$  no limite de alta densidade de portadores. A seta indica o final do pulso.

### 3.3.2) Resultados Correspondentes ao Caso B<sup>45</sup>

Nesse experimento<sup>45</sup> foi usado a técnica de luminescência resolvida no tempo com o objetivo de investigar o processo de relaxação de um plasma “quente” de elétrons e buracos no GaAs. Os cristais de GaAs, mantidos a temperatura ambiente, foram excitados através da absorção de um único fóton de um pulso luminoso de largura de 30ps e comprimento de onda  $\lambda_{exc.} = 0.53\mu m$  emitido por um laser de Nd-Yag. A densidade de energia de excitação foi de  $10mJ/cm^2$  e obteve-se o espectro de fotoluminescência resolvido no tempo mostrado na **figura 3.12a**. A partir desse espectro obtem-se de forma análoga ao experimento anterior, uma estimativa da pseudo-temperatura de não-equilíbrio dos portadores  $T_c^*(t)$  que são os pontos experimentais mostrados na **figura 3.12b**.



**Figura 3.12a** - O espectro de fotoluminescência resolvida tempo para o GaAs na temperatura ambiente<sup>45</sup>.

Por um procedimento análogo ao adotado no **caso A**, exceto quanto ao cálculo do tempo de difusão ambipolar para o qual foram usados valores apropriados ( $\tau_D = 27ps$  de 0ps até 128ps e  $\tau_D = 172ps$  a partir de 128ps) para reproduzir os resultados experimentais, as condições iniciais foram obtidas, o sistema de equações foi resolvido numericamente e os resultados estão apresentados nas **figuras 3.12b, 3.13, 3.14, 3.15 e 3.16**.

### **Condições Iniciais**

$$T_e(0) = 3504K$$

$$\mu_e(0) = -0.829eV$$

$$\mu_h(0) = -3.167eV$$

$$n(0) = 1.0 \times 10^{16} cm^{-3}$$

$$v_{LO}(0) = 0.3146$$

$$v_{TO}(0) = 0.3675$$

### **Condições Experimentais**

$$\hbar\omega_L = 2.34eV$$

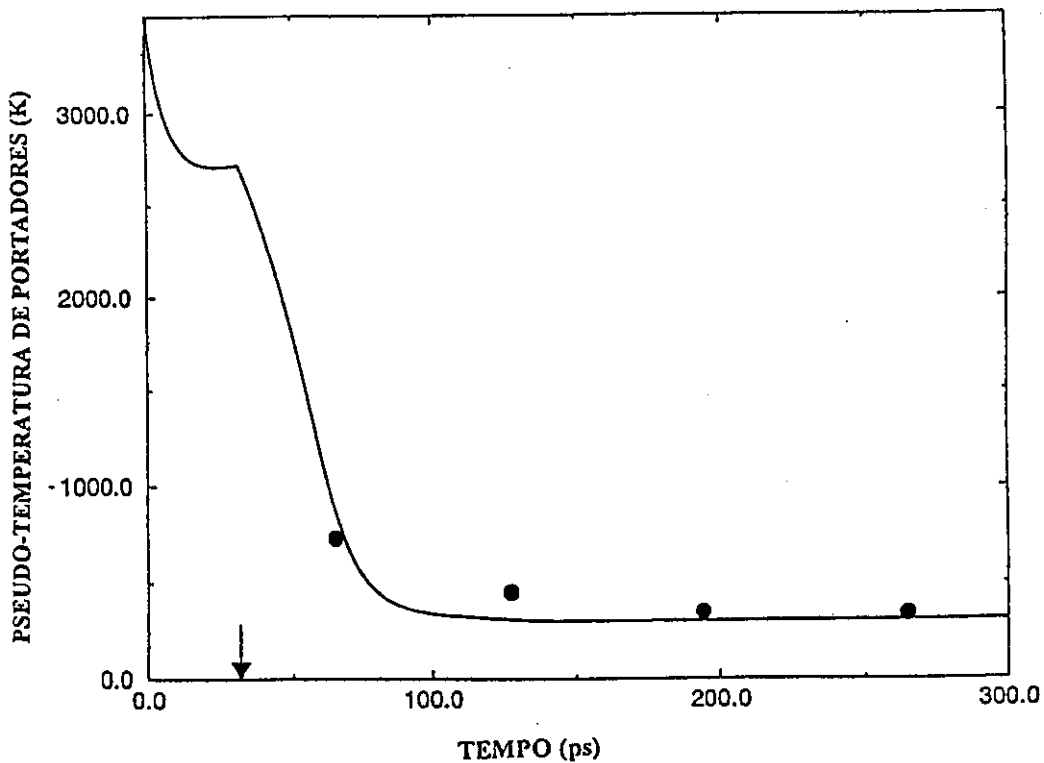
$$t_L = 30.0ps$$

$$I_L = 10.0mJ / cm^2$$

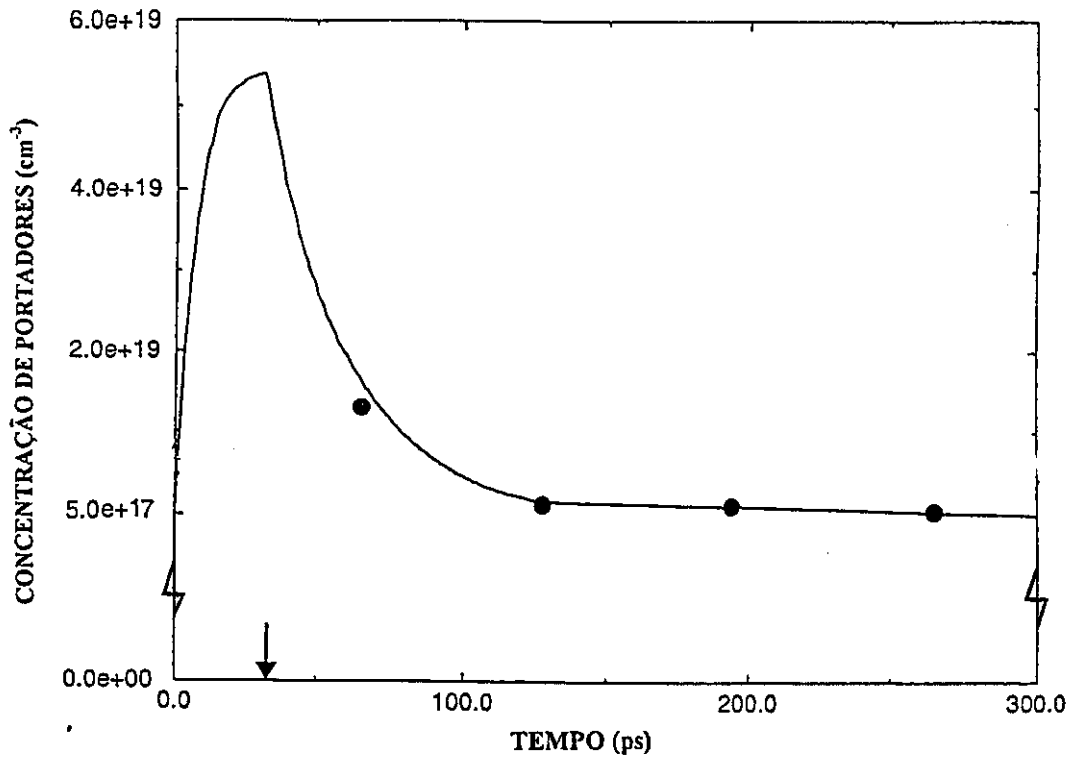
$$T_B = 300K$$


---

A evolução temporal da pseudo-temperatura e da concentração de portadores é exibida nas **figuras 3.12b e 3.13**, com a seta indicando o final do pulso, a linha cheia representando a previsão teórica e os pontos correspondendo aos resultados experimentais. Novamente, observa-se uma boa concordância entre teoria e experimento, reforçando a confiabilidade do formalismo.

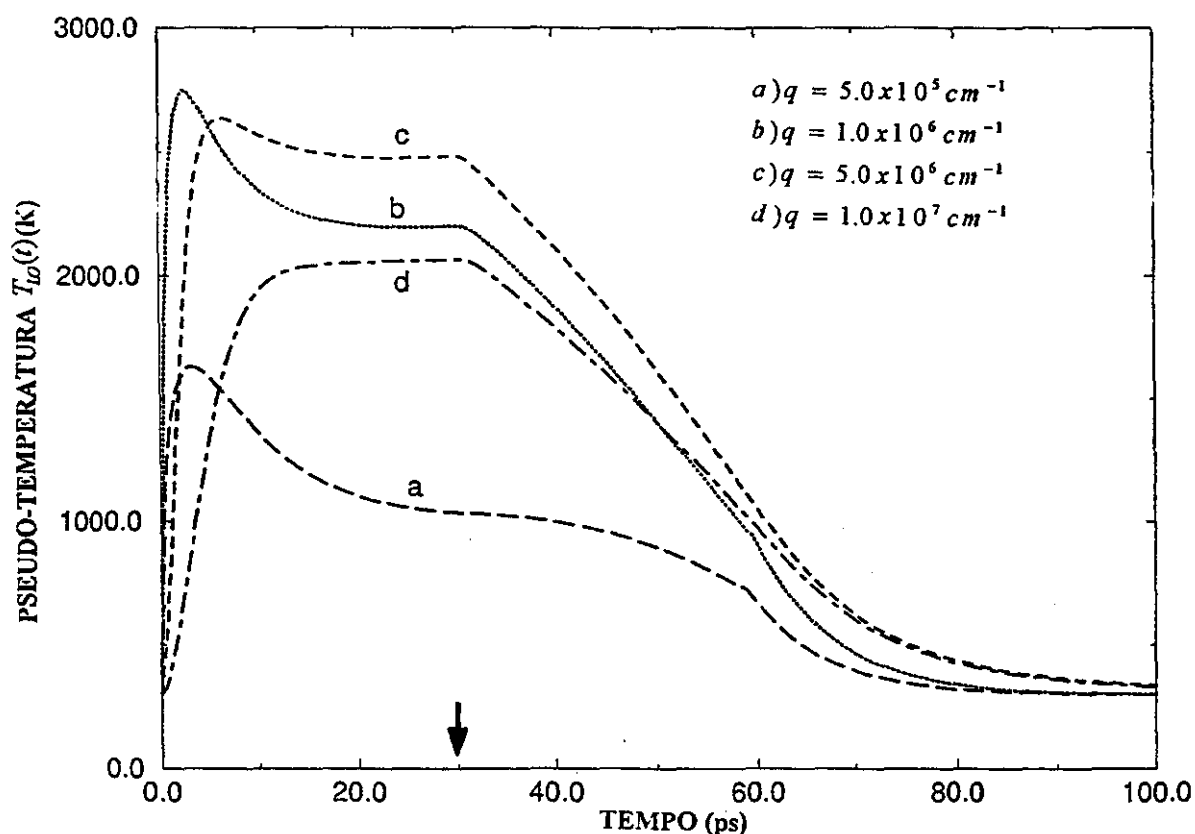


**Figura 3.12b** - Evolução da pseudo-temperatura dos portadores: a linha cheia representa a previsão teórica do modelo e os pontos foram obtidos do experimento da referência [45]. A seta indica o final do pulso.



**Figura 3.13** - Evolução da concentração de portadores: a linha cheia representa a previsão teórica do modelo, e os pontos foram obtidos a partir do experimento descrito na referência [45]. A seta indica o final do pulso.

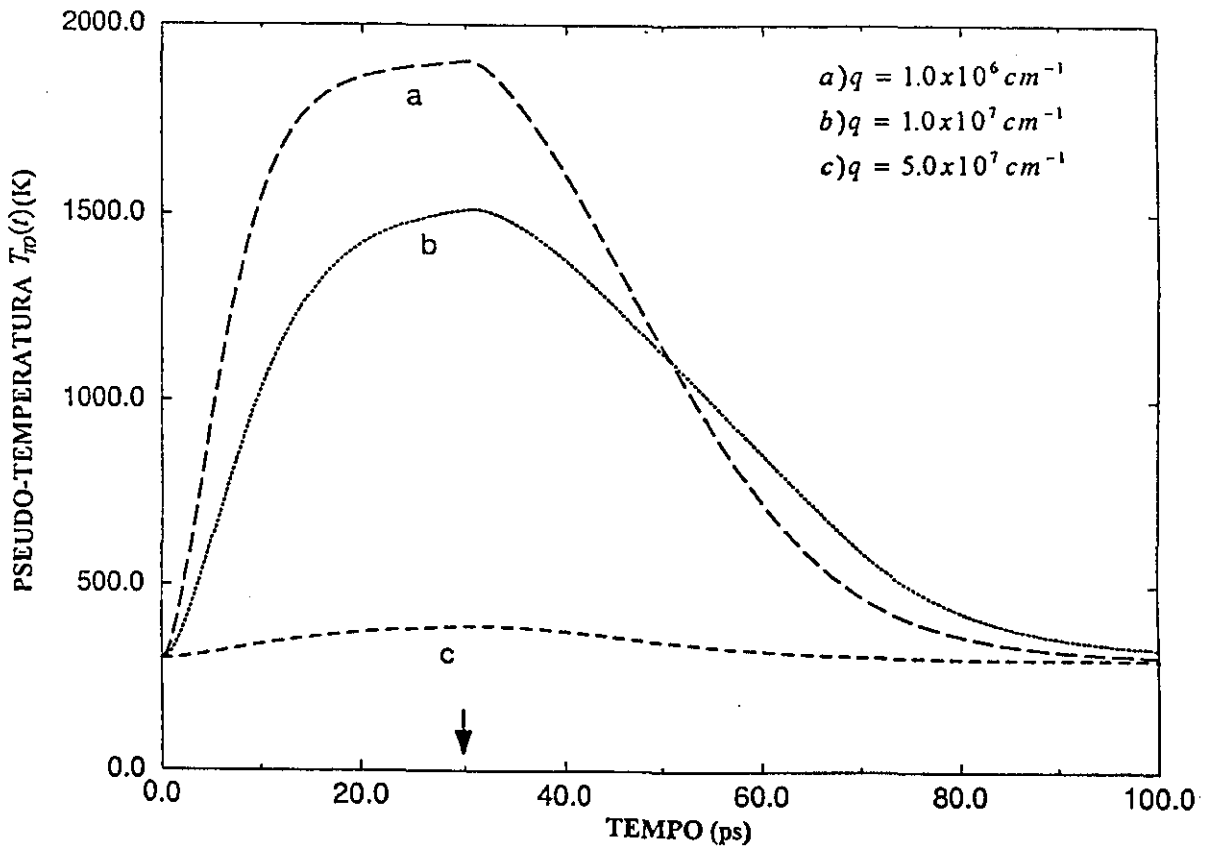
As figuras 3.14 e 3.15 mostram, respectivamente, a evolução da pseudo-temperatura de alguns modos de fônons LO e TO.



**Figura 3.14** - Evolução da pseudo-temperatura correspondente aos modos LO:

$$q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}, q_b = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}, q_c = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}, q_d = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}.$$

A seta indica o final do pulso.



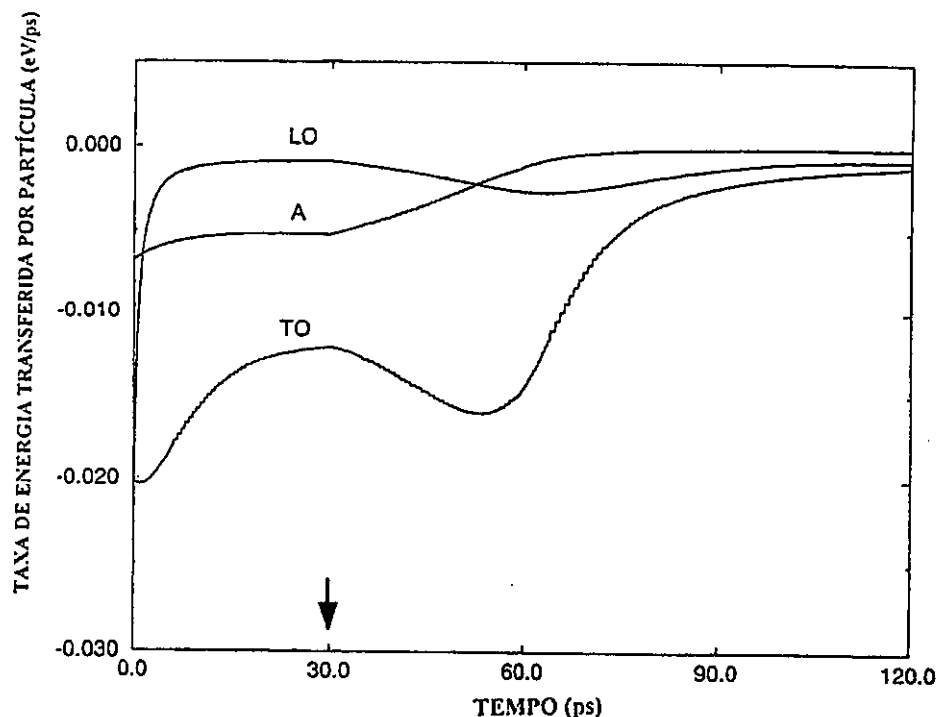
**Figura 3.15** - Evolução da pseudo-temperatura por modo para os modos TO:  $q_a = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_c = 5.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . Com a seta indicando o final do pulso.

Comparando as figuras 3.14 e 3.15 com aquelas correspondentes ao **caso A** (Figuras 3.4 e 3.5) observa-se que a pseudo-temperatura associada, aos modos indicados por a, b, c, d evoluem de forma diferente em função da largura do pulso. No

**caso B** (pulso longo) os modos ópticos termalizam em tempos superiores aos modos análogos do **caso A** (pulso curto). Entretanto, em qualquer uma dessas situações, uma hierarquia na excitação dos modos **a, b, c, d** é preservada, isto é, em ambos os casos as pseudo-temperaturas correspondentes aos modos seguem  $T_a^* < T_d^* < T_b^* < T_c^*$ .

Nota-se ainda que, no **caso B**, após o processo rápido de excitação os modos de fônons tendem a uma situação semi-estacionária que perdura até o final do pulso.

A **figura 3.16** mostra as taxas de transferência de energia entre os portadores e os fônons LO, TO e A. Aqui, como no caso anterior fica evidenciado o rápido efeito de saturação do canal de transferência de energia para os fônons LO.



**Figura 3.16** - Evolução das taxas de transferência de energia, por partícula, dos portadores para os ramos de fônons: LO, TO e A. A seta indica o fim do pulso.



### 3.3.3) Resultados Correspondentes ao Caso C<sup>44</sup>

Nesse caso os efeitos da intensidade da fonte, no processo de relaxação, são investigados reduzindo a intensidade do pulso do **caso A** por um fator de  $10^3$  (com os demais parâmetros mantidos sem alterações) e os resultados são exibidos nas **figuras 3.17, 3.18, 3.19 e 3.20**.

#### Condições Iniciais

$$T_c(0) = 3092K$$

$$\mu_e(0) = -0.659eV$$

$$\mu_h(0) = -2.889eV$$

$$n(0) = 0.67 \times 10^{16} cm^{-3}$$

$$\nu_{LO}(0) = 0.3146$$

$$\nu_{TO}(0) = 0.3675$$

#### Condições Experimentais

$$\hbar\omega_L = 2.23eV$$

$$t_L = 6.0ps$$

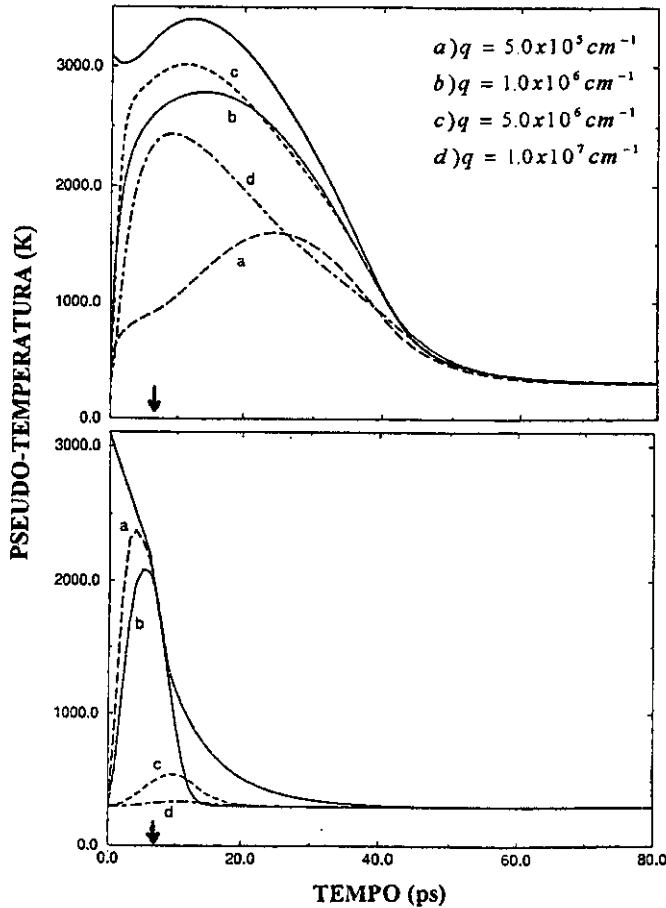
$$I_L = 0.015mJ/cm^2$$

$$T_B = 300K$$

Na parte inferior da **figura 3.17** é mostrada a evolução da pseudo-temperatura referente aos subsistemas de portadores e à alguns modos LO designados pela letras **a, b, c e d**. A concentração de portadores no final do pulso (6ps) é da ordem de  $10^{17}cm^{-3}$  enquanto que, no **caso A**, era da ordem de  $10^{19}cm^{-3}$ .

Acompanhando a evolução das populações de fônons LO observa-se que as correspondentes pseudo-temperaturas de alguns modos ultrapassam a pseudo-temperatura dos portadores dando origem, a um efeito conhecido como “overshoot” da pseudo-temperatura do fonon LO. O efeito de “overshoot” parece estar relacionado à concentração de portadores, tornando-se desprezível em altas e baixas concentrações e relevantes em concentrações da ordem de  $10^{17}cm^{-3}$  à  $10^{18}cm^{-3}$ . Na parte superior da figura 3.17 esse efeito é imperceptível pois a concentração de portadores no final do pulso é alta ( da ordem de  $10^{19}cm^{-3}$ ). Neste caso a pseudo-temperatura dos modos LO cresce e decresce, mantendo-se, ao longo de sua evolução, abaixo da curva correspondente a pseudo-temperatura dos portadores.

O efeito de “overshoot” tem sido atribuído a diferentes mecanismos. Na Ref.[54], os autores, explicam esse efeito através do mecanismo de espalhamento intervalos dos portadores “quentes” entretanto, mesmo desconsiderando a presença de vales satélites em seu modelo, os autores das Refs.[35 e 55], tomando o cuidado de “preparar” o sistema em condições tais que a transição intervalos pudesse ser negligenciável, observaram tal efeito em seus resultados. Nesse caso o “overshoot” foi atribuído à blindagem eletrônica da interação elétron-fônon.

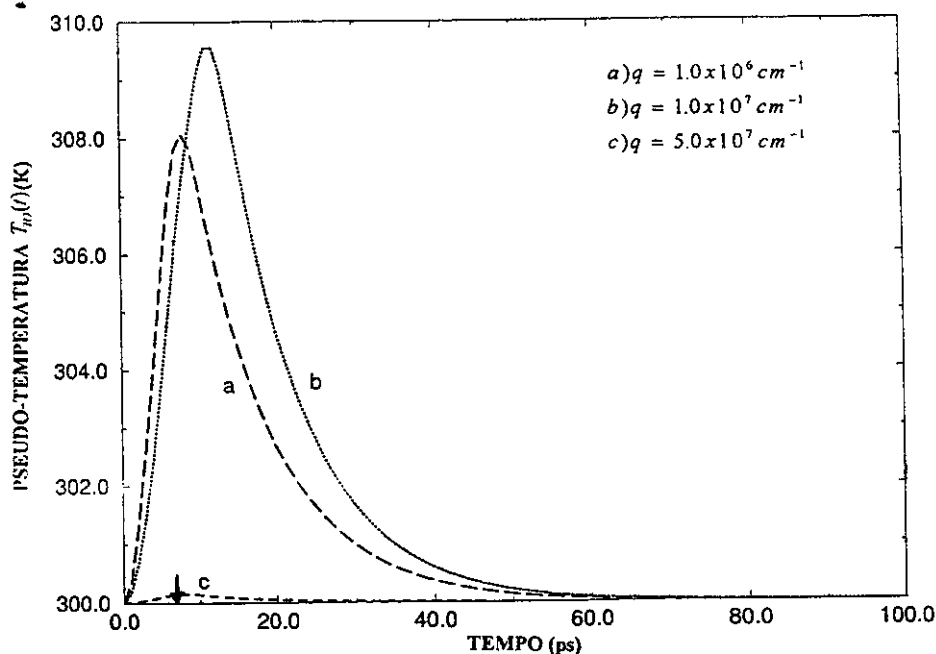


**Figura 3.17** - A influência da concentração de portadores no “overshoot” da temperatura do fônon correspondentes aos modos LO:

$$q_a = 5.0 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}, q_b = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}, q_c = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}, q_d = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}.$$

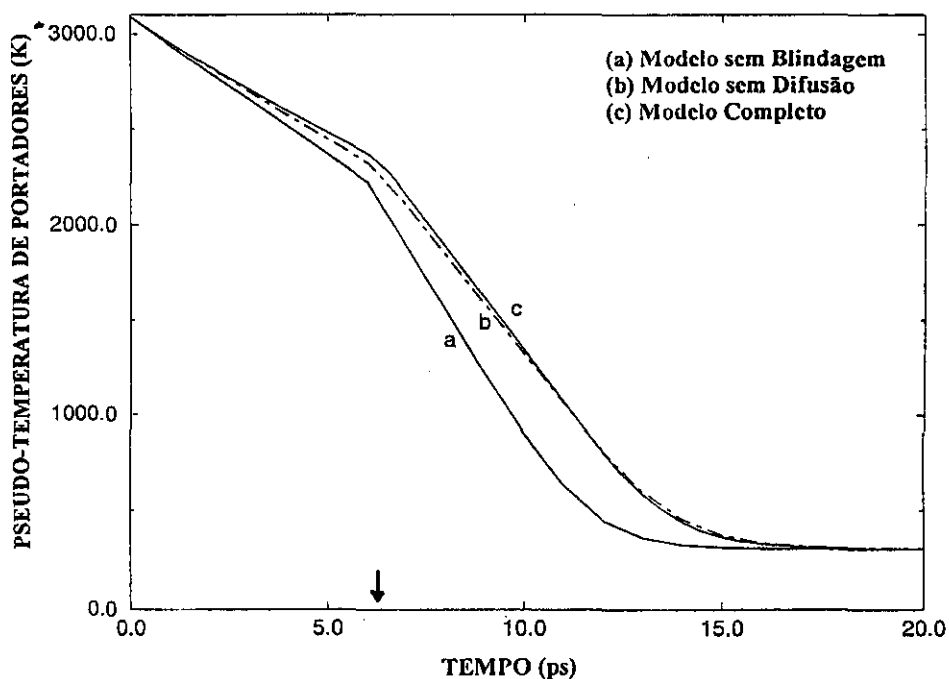
A seta indica o final do pulso.

A **figura 3.18** exibe a evolução da pseudo-temperatura correspondente aos modos TO, com vetores de onda  $q_a$ ,  $q_b$  e  $q_c$  indicados na figura. Nesse caso, os modos TO praticamente não são excitados, permanecendo numa pseudo-temperatura muito próxima da temperatura do banho, ao longo de toda zona de Brillouin. Isto sugere que, nesse regime de excitação, eles são bem descritos no contexto de um modelo em que é atribuído uma temperatura única efetiva às populações de fônons TO.



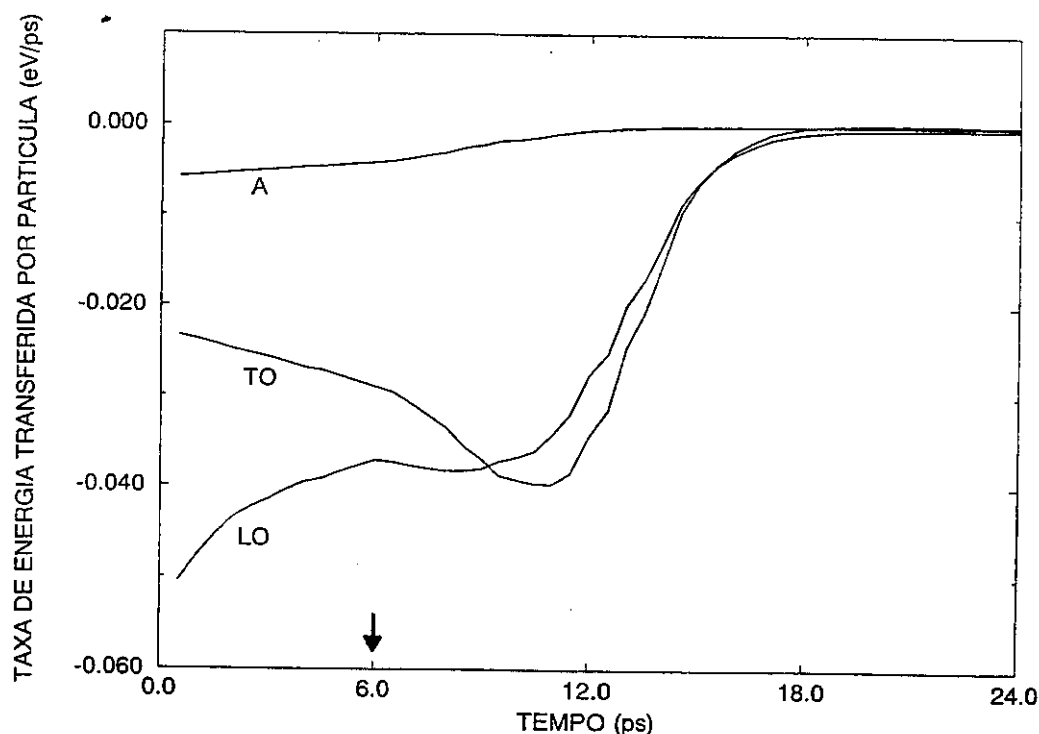
**Figura 3.18** - Evolução da pseudo-temperatura correspondente aos modos TO de vetores:  $q_a = 1.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_b = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ ,  $q_c = 5.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ . A seta indica o final do pulso.

Os efeitos de difusão ambipolar e de blindagem eletrônicas também foram investigados e os resultados são exibidos na **figura 3.19**. Para esse nível de excitação (**caso C**), os efeitos decorrentes da difusão ambipolar são suficientemente pequenos podendo, numa primeira aproximação, ser desprezados enquanto que, os efeitos da blindagem eletrônica são ainda relevantes devendo ser incorporados na descrição do modelo. Em regime de alta concentração de portadores ambos os efeitos devem ser levados em conta, conforme mostraram os resultados das **figuras 3.8 e 3.10**.



**Figura 3.19** - O papel da blindagem eletrostática e da difusão ambipolar na relaxação de portadores quente no plasma no regime de baixa densidade de portadores: (a) sem blindagem; (b) sem difusão e (c) modelo completo. A seta indica o final do pulso.

A **figura 3.20** mostra as taxas de transferência por partícula do subsistema de portadores para os fônons (LO, TO e A) correspondentes ao nível de excitação do **caso C**. Nesse caso a interação polar é a interação dominante constituindo-se no principal canal de transferência de energia entre os subsistemas de portadores e fônons mantendo sua importância mesmo quando as populações de fônons LO são excitadas.



**Figura 3.20** - Evolução das taxas de transferência de energia por partícula, dos portadores para os ramos de fônons LO, TO e A.

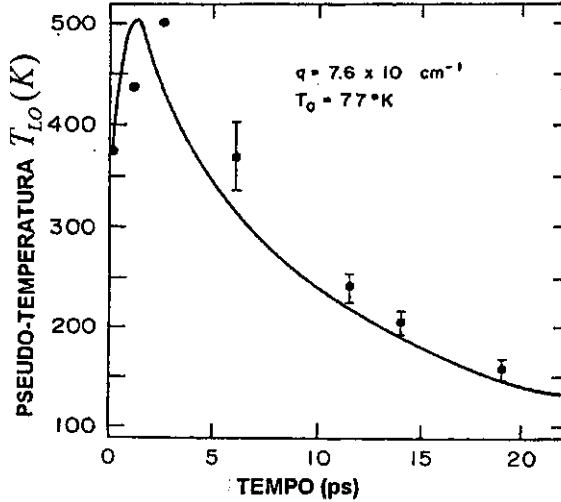
A evolução temporal das populações de fônons  $\nu_{\vec{q}}(t)$  pode ser obtida experimentalmente, através da técnica de espalhamento Raman resolvida no tempo, medindo-se a razão entre as intensidades das bandas de Stokes ( $I_S$ ) e anti-Stokes ( $I_{AS}$ ). De fato, da teoria de espalhamento Raman de fônons segue-se que a área embaixo da curva (espectro) da linha Stokes é proporcional  $\nu_{\vec{q}}(t)+1$  enquanto que a da linha anti-Stokes é proporcional (com a mesma constante de proporcionalidade) a  $\nu_{\vec{q}}(t)$ . Assim, chamando **S** e **AS** a essas áreas tem-se que a relação entre essas medidas e as populações  $\nu_{\vec{q}}(t)$  é dada pela razão:

$$\frac{I_S}{I_{AS}} = \frac{S}{AS} = \frac{\nu_{\vec{q}}(t)+1}{\nu_{\vec{q}}(t)} = 1 + \nu_{\vec{q}}^{-1}(t),$$

e conseqüentemente pelo resultado indicado anteriormente,

$$T_{\mathcal{N}_l}^*(t) = \frac{\hbar\omega_{\mathcal{N}_l}}{k_B} \left[ \frac{1}{\ln(S(t)/AS(t))} \right].$$

A **figura 3.21** mostra a evolução temporal da pseudo-temperatura de fônons correspondente ao modo  $\vec{q} = 7.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ . A linha cheia representa a previsão da teoria do presente trabalho e os pontos experimentais foram obtidos a partir de medidas de espalhamento Raman realizada pelos autores da Ref.[56], nas condições experimentais indicadas na figura. Neste experimento utilizou-se um laser de intensidade  $3.6 \mu\text{Jcm}^{-2}$  com uma duração de pulso de 2.5ps e energia do fóton igual a 2.16eV. O zero no eixo das abscissas da figura 4.21 corresponde no meio do pulso. Novamente observa-se uma boa concordância ao longo do processo de relaxação.



**Figura 3.21** - Evolução da população de fonons LO correspondente ao modo  $\bar{q} = 7.6 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$  no GaAs. Os pontos experimentais são da Ref.[56] e a linha cheia representa a previsão do modelo.

### 3.5 - Conclusões

Nesse capítulo foi utilizado métodos numéricos para resolver o conjunto de equações integro-diferenciais, não lineares, que descreve a evolução temporal do plasma de elétrons e buracos fotoexcitados num semiconductor.

Considerando algumas situações específicas realizou-se uma comparação de resultados teóricos com valores experimentais. Essa comparação, **figuras 3.2, 3.12b, 3.13 e 3.21**, indica que as equações cinéticas obtidas através do **MOENE** fornecem uma boa descrição de processos ultra-rápidos em semicondutores. Esse fato demonstra que o **MOENE** constitui-se numa poderosa ferramenta teórica para o estudo

da física de sistemas de muitos corpos arbitrariamente afastados do equilíbrio e sujeitos a leis físicas não lineares.

O presente modelo considera, para o plasma, os seguintes canais de transferência de energia: interação com os fônons LO, TO e A; produção de pares; recombinação de pares elétron-buraco e difusão ambipolar.

Nos semicondutores polares o canal portadores-fônons LO é o mais sensível. Para um plasma de alta densidade pode ocorrer, como consequência do aparecimento de distribuições não-equilibradas de modos, **figura 3.4**, um processo extremamente rápido de saturação desse canal; o denominado “bottleneck” do canal de relaxação portadores-fônons LO, **figuras 3.6 e 3.16**. Quando isso acontece o canal portadores-fônons TO, que era muito menos eficiente, passa a comandar o processo. Como consequência ocorre um retardamento, observado experimentalmente<sup>44,45</sup>, na relaxação do plasma. Para baixas concentrações a relaxação é muito mais rápida, **figura 3.19**, não ocorrendo a saturação acima mencionada (**figura 3.20**), embora as populações de fônons com diferentes níveis de excitação (predominantemente os fônons LO) ainda sejam relevantes na descrição do modelo.

Para os fônons TO também há o aparecimento de distribuições não-equilibradas de modos, porém com níveis de excitação menores do que para os fônons LO, (**figura 3.5**), não ocorrendo a saturação desse canal de relaxação (**figuras 3.6 e 3.16**). No caso de baixas densidades de portadores os fônons TO praticamente não são excitados com as correspondentes pseudo-temperaturas apresentando apenas um leve crescimento em relação a temperatura do reservatório térmico, durante toda a evolução do plasma ao estado de equilíbrio (**figura 3.18**). Tal fato contribui para a rapidez do processo de relaxação e sugere, no contexto do modelo, que a descrição simplificada dos fônons TO, em termos de uma temperatura única efetiva atribuída às suas populações, é uma boa aproximação quando um regime de baixa concentração de portadores for considerado.

A presença de populações de fônons com diferentes níveis de excitação é imprescindível na descrição dos primeiros estágios do processo de relaxação (**figura 3.7**) uma vez que, o mecanismo do “fônon quente” é o principal responsável pelo atraso observado na relaxação dos portadores. A introdução desse mecanismo no modelo é indispensável pois favorece uma boa concordância com os resultados



experimentais. Vale ainda ressaltar que, a evolução temporal das populações não equilibradas de fônons segundo a teoria do presente modelo, concorda bastante bem com resultados experimentais disponíveis (**figura 3.21**).

Para pulsos intensos e longos o sistema tende, no decorrer do pulso, para um estado semi-estacionário com uma distribuição de modos de fônons em diversos níveis de excitação (**figura 3.14**).

A blindagem da interação elétron-fônon desempenha um papel menos importante no processo de relaxação, (**figura 3.10**), sendo de menor relevância, como é de se esperar, para situações de baixa concentração de portadores (**figura 3.19**). Em concentrações da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a blindagem eletrônica é, de acordo com os autores da Ref.[55], responsável pelo efeito conhecido como “overshoot” da pseudo-temperatura do fônon LO, (**figura 3.17**).

Para situações envolvendo uma concentração alta de portadores a difusão ambipolar dá uma contribuição fundamental para o retardamento na relaxação do plasma (**figura 3.8**). Devido a esse processo também a estrutura da distribuição de fônons é significativamente modificada (**figura 3.9**).

A recombinação de pares torna-se relevante somente no final do processo quando portadores e fônons já estão termalizados com o banho mas, a concentração de portadores ainda não atingiu o valor de equilíbrio. Nesse estágio a recombinação é o principal mecanismo que leva o sistema a alcançar o estado final de equilíbrio conforme **figura 3.3**.

## **CAPÍTULO 4**

# **Termodinâmica do Processo de Relaxação em Semicondutores**

### **4.1 - Introdução**

Neste capítulo são abordados alguns aspectos referentes à termodinâmica de processos irreversíveis mais especificamente para o caso do plasma fotoinjetado em semicondutores que têm sido considerado ao longo do presente trabalho. Mesmo de um ponto de vista fenomenológico, embora muitos formalismos tenham sido propostos ainda não foi possível obter um tratamento teórico unificado que considere de forma satisfatória o problema de sistemas físicos fora do estado de equilíbrio<sup>57-59</sup>. Dentre esses tratamentos pode-se citar a “Termodinâmica de Não-Equilíbrio Generalizada” devido a I. Prigogine e a “Escola de Bruxelas”<sup>59</sup>. Na seção seguinte serão mostrados vários resultados dessa formulação termodinâmica obtidos a partir do Método do Operador Estatístico de Não-Equilíbrio, para em seguida, dando continuidade ao capítulo anterior, utilizar esses resultados na investigação do processo de relaxação no GaAs.

### **4.2 - Termodinâmica de Não-Equilíbrio Generalizada**

A ligação entre a mecânica estatística de não-equilíbrio e a termodinâmica irreversível associada é feita analogamente a situação de equilíbrio onde, a partir de uma função de estado chamada entropia, obtém-se as propriedades da Termodinâmica fenomenológica com bases microscópicas. Aqui não serão fornecidos maiores detalhes da construção desta termodinâmica, dita Termodinâmica Estatística Informacional (IST,

na acrossemia em inglês), o que pode ser visto na Ref.[57]. Simplesmente será indicado que na **IST** a função que joga o papel de uma função de estado que lembra as características da entropia original de equilíbrio, conforme estabelecida por Clausius, será chamada de entropia informacional (entropia em **IST** ou entropia no **MOENE**) sendo definida como uma funcional particular de  $\bar{\rho}(t,0)$ , dada por:

$$\bar{S}(t) = -Tr\{\rho(t)\hat{S}(t,0)\} = -Tr\{\rho(t)\ln\bar{\rho}(t,0)\} \quad (4.1)$$

onde

$$\hat{S}(t,0) = -\ln\bar{\rho}(t,0),$$

é o operador entropia informacional<sup>57</sup>  $\rho(t)$  e  $\bar{\rho}(t,0)$  são, respectivamente, os operadores dados pelas Eqs. (1.4 e 1.5) que são abaixo reproduzidos para facilitar o acompanhamento desse capítulo:

$$\rho(t) = \exp\{-\hat{S}(t,0) - \int_{-\infty}^0 dt_1 e^{\alpha_1} \frac{d}{dt_1} \hat{S}(t_1 + t; t_1)\} \quad (4.2a)$$

e

$$\bar{\rho}(t,0) = e^{-\hat{S}(t,0)} = \exp\{-\Phi(t) - \sum_j F_j(t)P_j\}. \quad (4.2b)$$

É importante não confundir  $\bar{S}(t)$  com a entropia de Gibbs usada no capítulo 1 na dedução, pelo método variacional, do operador estatístico  $\rho(t)$ . Aquela entropia é denominada entropia informacional de “grão-fino”, sendo constante no tempo pois  $\rho(t)$  satisfaz a equação de Liouville. Por outro lado,  $\bar{S}(t)$  da Eq.(4.1) é a entropia

informacional dita de “grão-grosso”, apropriada para fazer o papel de entropia em IST uma vez que ela está exclusivamente baseada no conjunto básico de variáveis macroscópicas que definem o espaço termodinâmico, isto é, do conjunto  $\{Q_j(t)\}$ , conforme esta melhor esclarecido na subseção seguinte. Vale ainda chamar atenção – como será visto mais adiante – que esta entropia informacional cresce no tempo (em consequência do desenvolvimento de processos dissipativos no meio) e tende à entropia clássica de Clausius quando o sistema se aproxima do equilíbrio.

Substituindo as eqs.(4.2a, 4.2b) na eq.(4.1) obtém-se

$$\bar{S}(t) = \Phi(t) + \sum_j F_j(t) Q_j(t) \quad (4.3)$$

onde

$$\Phi(t) = \ln \text{Tr} \{ \exp[-\sum_j F_j(t) P_j] \}, \quad (4.4)$$

quantidade que, relembrando, assegura a normalização do operador estatístico jogando o papel de logaritmo de uma espécie de função de partição de não equilíbrio. É esse valor,  $\bar{S}(t)$ , que se põe em correspondência com a entropia introduzida pelas teorias fenomenológicas<sup>9,24,57</sup>.

## 4.2a – Equações de Estado em IST

Tomando-se a derivada funcional de  $\bar{S}(t)$  em relação a  $Q_j(t)$  e de  $\Phi(t)$  em relação a  $F_j(t)$  obtém-se equações que relacionam as macrovariáveis intensivas  $F_j(t)$  com as macrovariáveis do conjunto básico  $\{Q_j(t)\}$  das quais depende a entropia e, portanto, podem ser consideradas como as correspondentes equações de estado caracterizando um sistema fora do equilíbrio,

Isto é,

$$F_j(t) = \frac{\delta \bar{S}(t)}{\delta Q_j(t)} = F_j\{Q_1(t), \dots, Q_n(t)\} \quad (4.6a)$$

e

$$Q_j(t) = -\frac{\delta \Phi(t)}{\delta F_j(t)} = Q_j\{F_1(t), \dots, F_n(t)\}, \quad (4.6b)$$

onde fica evidente que os  $F_j(t)$  dependem das variáveis de base do conjunto  $\{Q_j(t)\}$ , e os  $Q_j(t)$  do conjunto  $\{F_j(t)\}$ .

## 4.2b – Produção de Entropia de Informação em IST

A produção de entropia de informação,  $\bar{\sigma}(t)$ , tem um papel importante na termodinâmica de não equilíbrio pois mostra a natureza dos processos de transporte que se desenvolvem no sistema, estando definida como a derivada da entropia estatística  $\bar{S}(t)$  com relação ao tempo, isto é,

$$\bar{\sigma}(t,0) = \frac{d\bar{S}(t)}{dt} = \frac{d\Phi(t)}{dt} + \sum_j \left[ F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt} + \frac{dF_j(t)}{dt} Q_j(t) \right], \quad (4.7)$$

onde  $\frac{d\Phi(t)}{dt}$ , calculada a partir da eq.(4.4), resulta em

$$\frac{d\Phi(t)}{dt} = -\sum_j \frac{dF_j(t)}{dt} Q_j(t). \quad (4.8)$$

Substituindo-se (4.8) em (4.7), obtém-se uma expressão para a produção de entropia em termos das variáveis intensivas, os parâmetros de Lagrange no formalismo os que, de acordo com a Eq.(4.6a) são as derivadas funcionais da entropia de informação, e da evolução das variáveis extensivas  $Q_j(t)$ , numa expressão formalmente idêntica àquela da termodinâmica fenomenológica:

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_j F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_i \frac{\delta \bar{S}(t)}{\delta Q_j(t)} \frac{dQ_j(t)}{dt}. \quad (4.9a)$$

Além disso pode-se escrever uma espécie de relação de Gibbs para o estado de não equilíbrio na forma:

$$d\bar{S}(t) = \sum_j \frac{\partial \bar{S}(t)}{\partial Q_j(t)} dQ_j(t) = \sum_j F_j(t) dQ_j(t), \quad (4.9b)$$

tomando evidente o fato previamente apontado de que  $\bar{S}(t)$  é uma função somente do conjunto de variáveis macroscópicas básicas, e os  $F_j$  são suas derivadas funcionais.

## 4.2c – Taxa de Produção de Entropia de Informação

A taxa de produção de entropia, um resultado relevante no contexto da termodinâmica de não-equilíbrio, é obtida, derivando  $\bar{\sigma}(t)$ , eq. (4.9), com relação ao tempo:

$$\frac{d\bar{\sigma}(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} + \frac{d_Q \bar{\sigma}(t)}{dt}, \quad (4.10)$$

onde  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt}$  representa a taxa de produção de entropia relacionada com a variação no tempo das variáveis intensivas  $F_j(t)$ , isto é,

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_j \frac{dF_j(t)}{dt} \frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_j \frac{d}{dt} \left[ \frac{\delta \bar{\sigma}(t)}{\delta Q_j(t)} \right] \frac{dQ_j(t)}{dt}, \quad (4.11)$$

e  $\frac{d_Q \bar{\sigma}(t)}{dt}$  corresponde à taxa de produção de entropia associada a variação no tempo da taxa temporal de mudança das variáveis básicas  $\frac{dQ_j(t)}{dt}$  ou seja,

$$\frac{d_Q \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_j F_j(t) \frac{d^2 Q_j(t)}{dt^2} = \sum_j \frac{\delta \bar{\sigma}(t)}{\delta Q_j(t)} \frac{d^2 Q_j(t)}{dt^2}. \quad (4.12)$$

Prosseguindo será agora realizado uma apresentação dos teoremas e princípios, ligados à produção de entropia informacional, que regem a termodinâmica dos processos irreversíveis seguido de sua verificação para o plasma fotoinjetoado em semiconductor, que é o tema considerado nessa tese.

#### 4.2d – Critério de Evolução de Glansdorff e Prigogine

É possível demonstrar, baseando-se na convexidade da função entropia informacional  $\bar{S}(t)$  (um resultado decorrente da aplicação do princípio de Jaynes de maximização da entropia estatística informacional) que, nos processos irreversíveis a parte da produção de entropia devida à variação das grandezas  $F_j(t)$  é decrescente. Para tanto, da eq.(4.11) e levando em conta a Eq.(4.6a) pode-se escrever,

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_{j,k} \frac{\delta F_j(t)}{\delta Q_k(t)} \frac{dQ_k(t)}{dt} \frac{dQ_j(t)}{dt} = \sum_{j,k} \frac{\delta F_j(t)}{\delta Q_k(t)} \frac{dQ_j(t)}{dt} \frac{dQ_k(t)}{dt}, \quad (4.13)$$

substituindo  $F_j(t)$  na equação acima pela relação dada na Eq.(4.6a) obtém-se:

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \sum_{j,k} \frac{\delta^2 \bar{S}(t)}{\delta Q_k(t) \delta Q_j(t)} \frac{dQ_j(t)}{dt} \frac{dQ_k(t)}{dt}. \quad (4.14)$$

A condição para que a entropia  $\bar{S}(t)$  seja máxima no estado de quasi-equilíbrio implica que  $\delta^2 \bar{S}(t) \leq 0$ , conseqüentemente,

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0, \quad (4.15)$$



ao longo da evolução do sistema.

A equação acima, pode ser considerada como uma generalização do critério de evolução de Glansdorff-Prigogine: um processo irreversível real vem sempre acompanhado da redução da porção da produção de entropia correspondente a variação no tempo das variáveis termodinâmicas intensivas ou parâmetros de Lagrange<sup>57,59</sup>.

Considerando que um sistema termodinâmico pode ser subdividido em subsistemas e, que, por algum critério de conveniência, é possível eleger um determinado subsistema(s) como sendo o sistema interno então, a produção de entropia  $\bar{\sigma}(t)$  associada pode ser decomposta em dois termos. Um,  $\bar{\sigma}_i(t)$ , que leva em conta apenas os processos irreversíveis ocorrendo dentro do sistema considerado interno e o outro, remanescente,  $\bar{\sigma}_e(t)$ , relacionado aos processos envolvendo trocas de energia e matéria que não são considerados internos, isto é, somente os processos decorrentes da interação do sistema (interno) com suas vizinhanças. Neste caso,  $\bar{\sigma}(t)$  é escrito como,

$$\bar{\sigma}(t) = \bar{\sigma}_i(t) + \bar{\sigma}_e(t), \quad (4.16)$$

onde  $\bar{\sigma}_i(t)$  e  $\bar{\sigma}_e(t)$  representam, conforme acima indicado, respectivamente, a produção interna e externa de entropia. Então das eqs.(4.15) e (4.16) segue-se que

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} + \frac{d_F \bar{\sigma}_e(t)}{dt} \leq 0. \quad (4.17)$$

## 4.2e – Teorema da Produção Mínima de Entropia de Informação

É, ainda, possível demonstrar<sup>57</sup> que, na região estritamente linear em torno de um estado de equilíbrio termodinâmico, isto é, no chamado *regime linear* onde são válidas as relações de reciprocidade de Onsager, é válida a seguinte relação:

$$\frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} = \frac{d_Q \bar{\sigma}_i(t)}{dt},$$

ou seja,

$$\frac{d \bar{\sigma}_i(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} + \frac{d_Q \bar{\sigma}_i(t)}{dt} = 2 \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt}. \quad (4.18a)$$

Considerando agora, o caso de um estado estacionário no qual, como resultado de que a variação temporal de quantidades trocadas com o meio exterior é nula (i.é., os fluxos que atravessam o sistema através de suas fronteiras são nulos), segue-se que,

$$\left( \frac{dQ_j}{dt} \right)_{ext} = 0$$

e a partir da Eq.(4.11) pode-se escrever,

$$\frac{d_F \bar{\sigma}_e(t)}{dt} = \left( \sum_j \frac{dF_j}{dt} \frac{dQ_j}{dt} \right)_{ext} = 0. \quad (4.18b)$$

A Eq.(4.18b) informa que a produção externa de entropia  $\bar{\sigma}_e(t)$  não muda em virtude da taxa de variação das variáveis  $F_j$ .

Diferenciando no tempo a Eq.(4.16) e usando o resultado da Eq.(4.18b) obtém-se, nas condições enunciadas, que

$$\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} + \frac{d_F \bar{\sigma}_e(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt}. \quad (4.18c)$$

Utilizando o resultado da Eq.(4.15),  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0$  (o denominado critério de evolução generalizado de Glansdorff-Prigogine), na Eq.(4.18c) obtém-se que,

$$\frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0. \quad (4.18d)$$

Vale a pena reiterar que o resultado decorrente da Eq.(4.18d) é válido para estados estacionários que estejam próximos do estado de equilíbrio termodinâmico, no chamado regime linear de Onsager. Ainda, nesse regime, pode-se escrever a partir das Eqs.(4.18a e 4.18d) que:

$$\frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0, \quad (4.19a)$$

e, levando em conta que no regime linear ao redor do equilíbrio se verifica que,

$$\bar{\sigma}_i(t) \geq 0, \quad (4.19b)$$

então, evidentemente,

$$\bar{\sigma}_i(t) \frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0. \quad (4.19c)$$

Assim, com base neste resultado, de acordo com o critério de Lyapunov, estados estacionários na vizinhança do estado de equilíbrio (i.e. no dito regime de Onsager), são caracterizados por um mínimo de produção de entropia.

### 4.3 – Aplicação ao Estudo da Relaxação no GaAs

Nesta seção a situação do capítulo 3 é retomada ou seja, o estudo do processo de relaxação do plasma fotoinjectado no GaAs. Serão usadas as equações da seção anterior na análise de uma situação experimental específica<sup>45</sup>: o “**caso B**” descrito na página 68. Nesse caso utilizou-se a técnica de luminescência resolvida no tempo na investigação dos processos de relaxação em uma amostra de GaAs à temperatura ambiente que foi excitada pela absorção de um único fóton de um pulso luminoso de largura igual a 30ps e comprimento de onda  $\lambda = 0.53\mu m$ . Os aspectos cinéticos referentes à relaxação do plasma no GaAs já foram analisados no cap.[3].

Considerando o modelo adotado no capítulo 2, os conjuntos  $\{F_j(t)\}$  e  $\{Q_j(t)\}$ , dados pelas Eqs.(2.13 e 2.12), são aqui reproduzidos para facilitar o acompanhamento da leitura:

$$\{Q_j(t)\} \equiv \{E_c(t); n_c(t); n_h(t); v_{\mathcal{H}}(t)\} \quad (4.20)$$

e

$$\{F_j(t)\} \equiv \{\beta_c(t); -\mu_c(t)\beta_c(t); -\mu_h(t)\beta_c(t); F_{\mathcal{H}}(t)\}. \quad (4.21)$$

com

$$\beta_c(t) = \frac{1}{k_B T_c(t)}$$

e

$$F_q^\gamma(t) = \frac{\hbar\omega_0}{k_B T_{\gamma_l}(t)},$$

onde lembrando,  $\gamma = LO, TO, A$  e  $T_c(t)$ ,  $T_{\gamma_l}(t)$  são as pseudo-temperaturas já introduzidas.

Nas próximas subseções é mostrado como se pode obter algumas propriedades termodinâmicas do sistema em consideração.

### 4.3a – Capacidade Calorífica do Plasma fotoinjetado

A análise das propriedades termodinâmicas de não equilíbrio é iniciada considerando a capacidade calorífica para portadores e modos  $\bar{q}$  de fônons que são definidos na forma usual como a variação de energia com, neste caso, a variação da pseudo-temperatura, isto é,

$$C_c(t) = \frac{dE_c(t)}{dT_c(t)} = -\frac{1}{k_B T_c^2(t)} \left\{ \frac{\delta E_c(t)}{\delta \beta_c(t)} - [\mu_c(t) + \beta_c(t) \frac{d\mu_c(t)}{d\beta_c(t)}] \frac{\delta E_c(t)}{\delta \alpha_c(t)} \right\}, \quad (4.22)$$

onde  $\alpha_c(t) = -\beta_c(t)\mu_c(t)$ , para o caso de portadores, e

$$C_{\bar{q}}(t) = \frac{dE_{\bar{q}}(t)}{dT_{\bar{q}}(t)} = \hbar\omega_0 \frac{\delta \nu_{\bar{q}}(t)}{\delta F_{\bar{q}}(t)} \frac{dF_{\bar{q}}(t)}{dT_{\bar{q}}(t)} = -\frac{(\hbar\omega_0)^2}{k_B T_{\bar{q}}^2(t)} \frac{\delta \nu_{\bar{q}}(t)}{\delta F_{\bar{q}}}, \quad (4.23)$$

para o caso dos fônons ópticos.

Na derivação da Eq.(4.23) a descrição dos fônons foi tomada segundo o modelo de Einstein, isto é, considerando-se  $\omega_{\bar{q}} = \omega_0$  única para todo  $\bar{q}$  e, com isso,

$E_{\vec{q}}(t) = \hbar\omega_0 v_{\vec{q}}(t)$  representando a energia associada à população de fônons no modo  $\vec{q}$ .

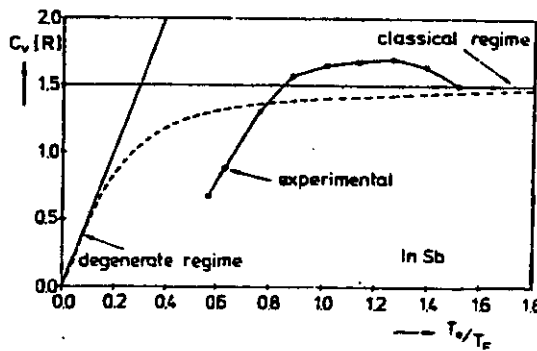
Aparentemente não existem até o momento medidas experimentais com resolução temporal ultra-rápida da capacidade calorífica eletrônica dos elétrons no plasma em semicondutores. Uma exceção é a comunicação de Nimitz e Stadler<sup>60</sup>.

Estes autores obtiveram a capacidade calorífica em experimentos de transporte resolvidos no tempo, com a capacidade calorífica avaliada a partir do balanço entre energia térmica e energia elétrica, na forma

$$C(t)\Delta T_c(t) = J(t)E\tau_e(t),$$

onde  $\Delta T_c$  é a diferença entre a pseudo-temperatura dos portadores e a temperatura da rede,  $E$  é a intensidade do campo elétrico,  $J$  é a densidade de corrente ( $J = ne\tau_p/m^*$ , onde  $\tau_p$  é o tempo de relaxação de momento), e  $\tau_e$  é o tempo de relaxação de energia dos elétrons.

Para ilustração, é abaixo reproduzido a figura do trabalho da Ref.[60], na qual pode notar-se o afastamento do comportamento semiclássico esperado.



**Figura 4** – Capacidade calorífica dos elétrons em InSb dopado, com  $n \cong 1.2 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$ , correspondendo a uma temperatura de Fermi de 8K<sup>60</sup>.

Derivando as variáveis  $Q_j(t)$  da Eq.(4.20) em relação aos  $F_j(t)$  da Eq.(4.21) pode-se obter as derivadas funcionais que aparecem nas equações anteriores. Em geral tem-se, a partir da Eq.(4.6b) que

$$\frac{\delta Q_i(t)}{\delta F_j(t)} = -\frac{\delta^2 \Phi(t)}{\delta F_j(t) \delta F_i(t)} = -\{P_i; P_j | t\}. \quad (4.24)$$

onde, no caso aqui considerado,  $\{P_i; P_j | t\}$ . representam as funções de correlação entre dois operadores do conjunto da Eq.(2.10), que foram definidas no capítulo 1 [cf.Eq.(1.18)].

Usando essas funções de correlação as derivadas funcionais que aparecem nas Eqs.(4.22 e 4.23) podem ser escritas na seguinte forma,

$$\frac{\delta E_c}{\delta \beta_c} = -\{H_c; H_c | t\} = -\sum_{k,\alpha} (\varepsilon_k^\alpha)^2 f_k^\alpha (1 - f_k^\alpha) \quad (4.25a)$$

$$\frac{\delta E_c}{\delta \alpha_c} = -\{H_c; N_c | t\} = -\sum_{k,\alpha} \varepsilon_k^\alpha f_k^\alpha (1 - f_k^\alpha) \quad (4.25b)$$

$$\frac{\delta v_{\vec{q}}}{\delta F_{\vec{q}}} = -\{v_{\vec{q}}; v_{\vec{q}} | t\} = -v_{\vec{q}} (1 - v_{\vec{q}}), \quad (4.25c)$$

onde  $\alpha \equiv e$  ou  $h$ , conforme já indicado em outra ocasiões. Aqui, e no que segue, por simplicidade de notação é deixado de se indicar explicitamente a dependência no tempo das quantidades como populações  $f_k$  e  $v_{\vec{q}}$ , e dos parâmetros de Lagrange.

Substituindo esses valores nas expressões para as capacidades caloríficas Eqs. (4.22 e 4.23) tem-se:

$$C_{\alpha}(t) = k_B \beta_c^2 \left\{ \sum_{k,\alpha} (\varepsilon_k^{\alpha})^2 f_k^{\alpha} (1 - f_k^{\alpha}) - [\mu_{\alpha} + \beta_c \frac{d\mu_{\alpha}}{d\beta_c}] \sum_{k,\alpha} \varepsilon_k^{\alpha} f_k^{\alpha} (1 - f_k^{\alpha}) \right\}, \quad (4.26)$$

e

$$C_{\vec{q}}(t) = k_B \nu_{\vec{q}} (1 + \nu_{\vec{q}}) \left[ \ln \left( 1 + \frac{1}{\nu_{\vec{q}}} \right) \right]^2. \quad (4.27)$$

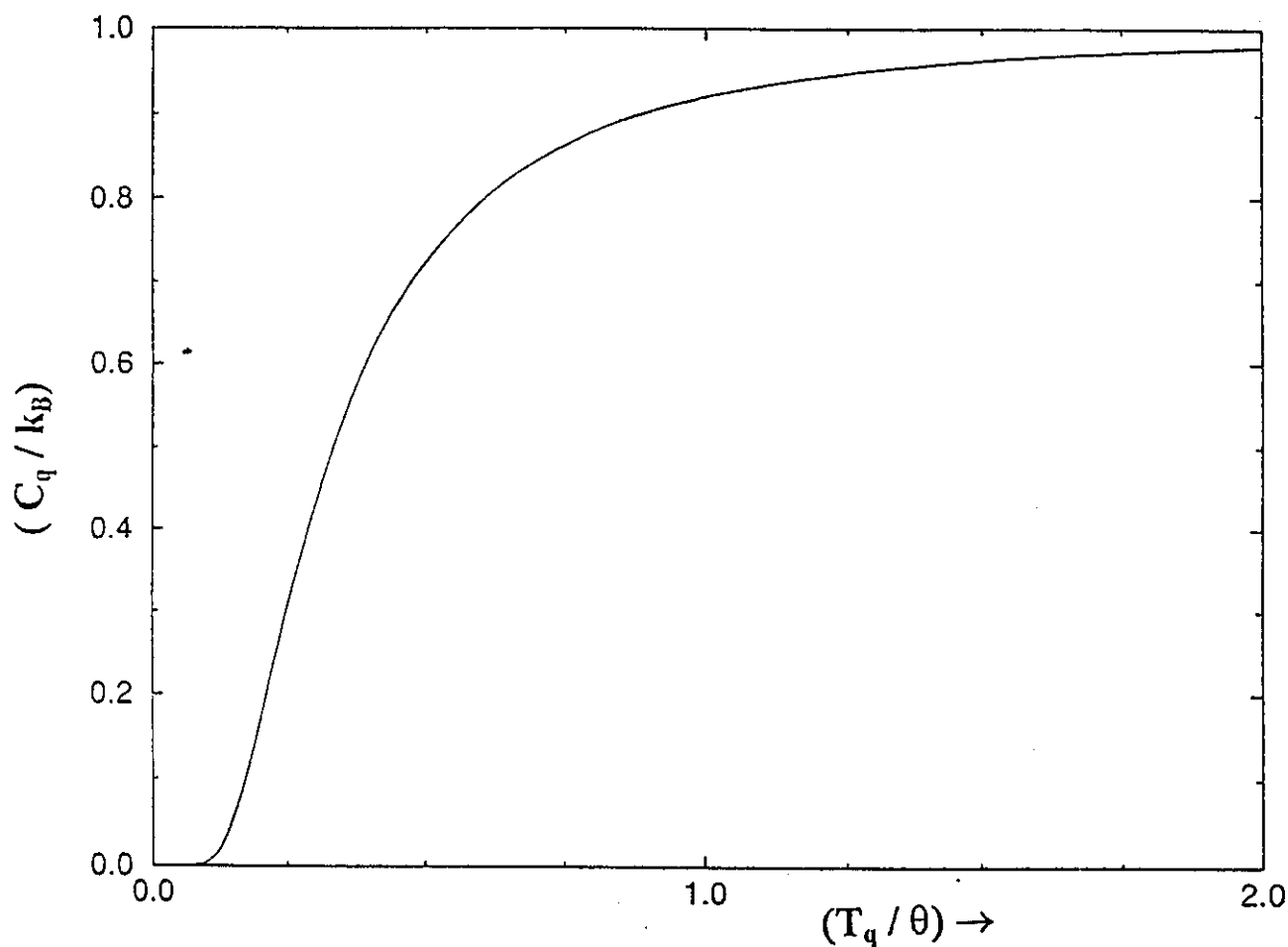


Na **figura 4.1** é mostrado a capacidade calorífica de um modo  $\bar{q}$  de fônon LO

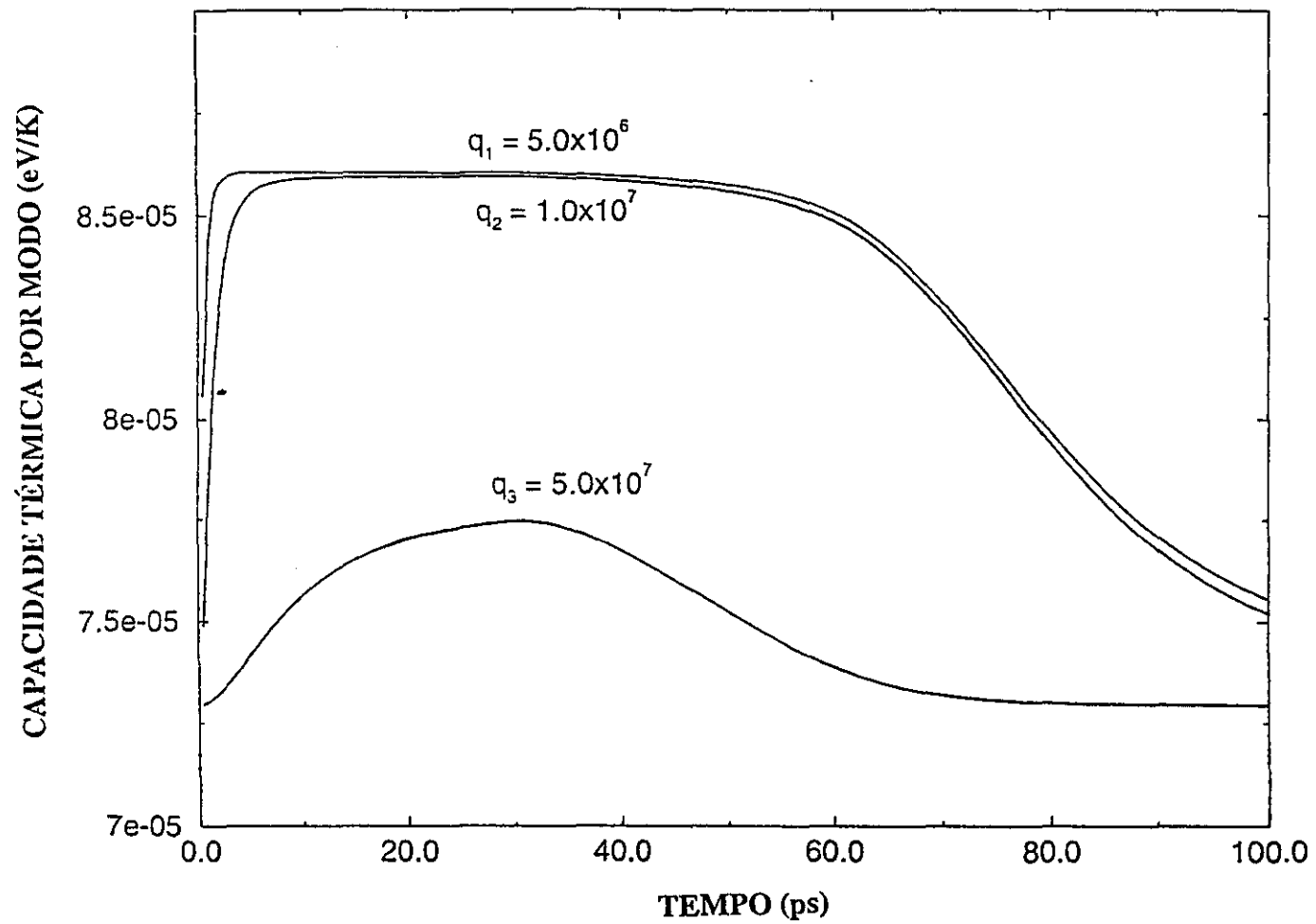
em função de sua pseudo-temperatura  $\frac{T_q}{6}$ , tomada em unidades de temperatura de Einstein,  $\theta = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$ . Uma vez que os fônons encontram-se num estado de equilíbrio instantâneo caracterizado pela pseudo-temperatura  $T_q$ , a curva apresenta um comportamento semelhante àquele previsto para a capacidade calorífica de um sólido segundo o modelo de Einstein. Em baixas temperaturas ( $\frac{T_q}{6} \rightarrow 0$ ) a curva decresce com  $\exp\{-\frac{\hbar\omega_0}{k_B T_q(t)}\}$  e, em altas temperaturas ( $\frac{T_q}{6} \rightarrow \infty$ ) a curva tende para o valor clássico previsto pela lei de Dulong e Petit. (Observe-se que a curva é universal, válida para todo  $q$ ).

Na **figura 4.2** observa-se a evolução temporal da capacidade calorífica por modos de fônons LO em função do tempo. Essa figura pode ser confrontada com a figura 3.14 do capítulo 3 na qual observa-se a evolução temporal da pseudo-temperatura correspondente aos modos  $q_1 = 5.0 \times 10^6 \text{ cm}^{-1}$  e  $q_2 = 1.0 \times 10^7 \text{ cm}^{-1}$ , que coincidem com os modos exibidos na figura 4.2. A pseudo-temperatura dos modos cresce rapidamente no início do processo em decorrência de uma grande quantidade de energia transferida a esses modos a partir do subsistema de portadores. Conseqüentemente a capacidade calorífica associada aos modos, que pode ser interpretada como a razão  $\frac{\Delta E_{\bar{q}}(t)}{\Delta T_{\bar{q}}(t)}$  (com  $E_{\bar{q}}(t)$  representando a energia correspondente à população de fônons no modo  $\bar{q}$  e  $\Delta T_{\bar{q}}(t)$  o acréscimo em sua pseudo-temperatura), cresce rapidamente conforme indica a figura 4.2. Uma vez excitados os modos permanecem em pseudo-temperaturas elevadas (resultando no “bottleneck” do canal de relaxação LO) durante algumas dezenas de picossegundos. Nesse estágio a transferência de energia proveniente do subsistema de portadores para o subsistema de fônons ópticos torna-se bastante reduzida com a capacidade calorífica dos modos exibindo um patamar conforme pode ser visto na figura 4.2. Finalmente os fônons LO relaxam seu excesso de energia para um banho de fônons acústicos (que encontram-se em contato e em equilíbrio com o reservatório térmico) e

sua pseudo-temperatura vai sendo reduzida constantemente até atingir o valor de equilíbrio. Nesse caso, a capacidade calorífica dos modos decresce assintoticamente para um valor constante.



**Figura 4.1** - Capacidade calorífica de um modo  $\bar{q}$  de fônons LO em função de sua pseudo-temperatura  $T_{\bar{q}}$ , e onde  $\theta = \frac{\hbar\omega_0}{k_B}$  é a temperatura de Einstein (424K no caso do GaAs).



**Figura 4.2** - Evolução temporal da capacidade calorífica para três modos de fônons LO.

### 4.3b – A produção de Entropia Informacional

Em continuação será considerado o comportamento da produção de entropia informacional. Uma expressão para essa quantidade pode ser obtida a partir da equação,

$$\bar{\sigma}(t) = \sum_j F_j(t) \frac{dQ_j(t)}{dt},$$

onde, colocando as expressões para  $F_j(t)$  e  $Q_j(t)$  dadas respectivamente pelas Eqs. (4.20 e 4.21), resulta em,

$$\bar{\sigma}(t) = \beta_c(t) \frac{dE_c(t)}{dt} - \beta_c(t) [\mu_e(t) + \mu_h(t)] \frac{dn(t)}{dt} + \sum_{q,\gamma} F_q^\gamma \frac{dv_q^\gamma(t)}{dt}, \quad (4.28)$$

na equação acima o termo  $\frac{dn(t)}{dt}$  representa a variação temporal da densidade de elétrons e buracos pois,

$$\frac{dn(t)}{dt} = \frac{dn_e(t)}{dt} = \frac{dn_h(t)}{dt}.$$

A Eq. (4.28) pode ainda ser decomposta nas partes interna e externa. Para tanto, é definido um sistema interno constituído por portadores e fônons ópticos e, os demais subsistemas, são tomados como parte do sistema externo. De acordo com esta divisão,  $\bar{\sigma}(t)$  é representada pela soma:

$$\bar{\sigma}(t) = \bar{\sigma}_i(t) + \bar{\sigma}_e(t),$$

onde,

$$\bar{\sigma}_i(t) = \bar{\sigma}_i^p(t) + \bar{\sigma}_i^{\gamma}(t) = \beta_c(t) \left[ \frac{dE_{c-L}(t)}{dt} + \frac{dE_{c-TQ}(t)}{dt} \right] + \left[ \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}}(t) \frac{dv_{\vec{q}}(t)}{dt} \right]_i \quad (4.29)$$

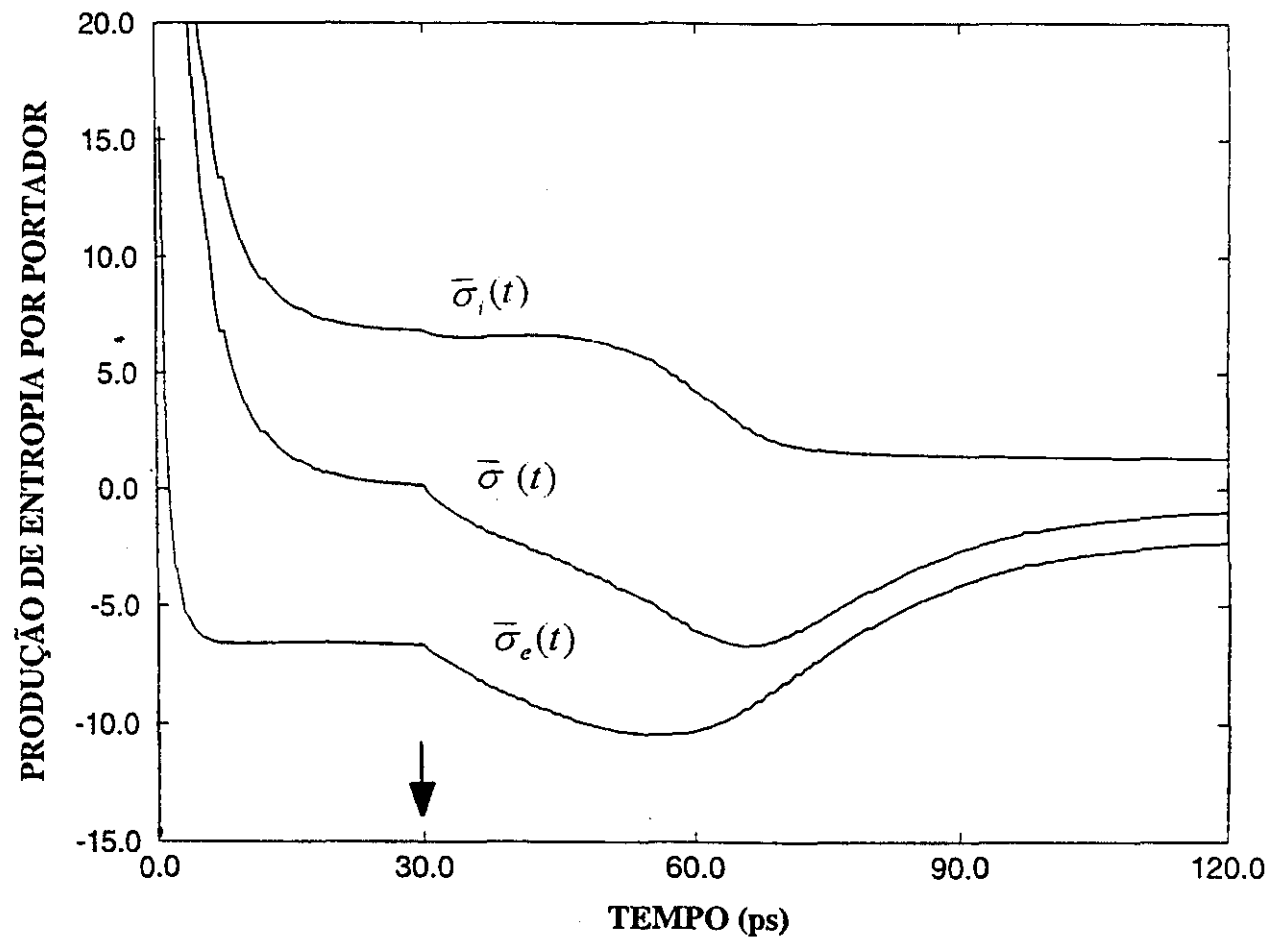
e

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_c(t) = \bar{\sigma}_c^p(t) + \sum_{\gamma} \bar{\sigma}_c^{\gamma}(t) + \bar{\sigma}_c^N(t) = \beta_c(t) \left[ \frac{dE_{c-L}(t)}{dt} + \frac{dE_{c-A}(t)}{dt} + \frac{dE_{c-R}(t)}{dt} + \frac{dE_{c-D\Delta}(t)}{dt} \right] \\ + \left[ \sum_{\vec{q}} F_{\vec{q}}(t) \frac{dv_{\vec{q}}(t)}{dt} \right]_c - \beta_c(t) \left[ \frac{dn_L(t)}{dt} + \frac{dn_R(t)}{dt} + \frac{dn_{DA}(t)}{dt} \right] [\mu_c(t) + \mu_h(t)]. \end{aligned} \quad (4.30)$$

Na Eq.(4.29)  $\bar{\sigma}_i^p(t)$  (primeiro termo a direita) representa a produção de entropia interna devido a interação dos portadores com os fônons ópticos enquanto que,  $\bar{\sigma}_i^{\gamma}(t)$  (segundo termo a direita) representa a produção de entropia interna dos fônons ópticos em função de suas interações com os portadores.

Na Eq.(4.30)  $\bar{\sigma}_c(t)$  (primeiro termo a direita) representa a produção externa de entropia dos portadores em função das interações dos portadores com o laser, com os fônons acústicos além dos mecanismos recombinação e difusão ambipolar. A mais,  $\bar{\sigma}_c^{\gamma}(t)$  é a produção de entropia devido a interação dos fônons ópticos com os fônons acústicos, tratada na aproximação do tempo de relaxação e,  $\bar{\sigma}_c^N(t)$  é a produção de entropia devido a variação na concentração dos portadores em função dos processos de produção de pares, recombinação e difusão ambipolar.

A evolução temporal dessas grandezas é mostrada na **figura- 4.3**.



**Figura 4.3** - Produção de entropia por portador:  $\bar{\sigma}_i(t)$  interna;  $\bar{\sigma}(t)$  externa e  $\bar{\sigma}_e(t)$  total. A seta indica o final do pulso.

Observa-se que  $\bar{\sigma}_i(t)$  é sempre positiva, ou seja a entropia interna do sistema aumenta continuamente até que o estado de equilíbrio seja alcançado. Esse resultado pode ser interpretado como uma manifestação de um teorema H. Por outro lado,  $\bar{\sigma}(t)$  é positiva no início do processo de excitação pelo laser mas, rapidamente assume valores negativos significando que, devido a interação com os fônons A, recombinação e difusão ambipolar a entropia passa a ser transferida para fora do sistema. A produção total de entropia,  $\bar{\sigma}(t)$ , positiva no início do processo, decresce rapidamente tendendo a um valor mínimo à medida que o sistema tende a um estado semi-estacionário durante a aplicação do laser. O comportamento de  $\bar{\sigma}_i(t)$  mostra que, nesse caso, o teorema da produção mínima de entropia, tal que,  $\bar{\sigma}_i(t) \geq 0$  e  $\frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0$ , é satisfeito mesmo fora da região estritamente linear. Cessada a ação do laser, em  $t = 30\text{ps}$ ,  $\bar{\sigma}(t)$  torna-se negativa, ou seja, a transferência de entropia para fora do sistema é maior que a produção interna de entropia e o sistema inicia o retorno ao estado de equilíbrio com o banho térmico.

Na **figura 4.4** são mostrados separadamente as diversas contribuições para produção de entropia envolvendo as interações entre portadores e fônons ópticos (que são consideradas interações internas) e desses com os demais subsistemas presentes no problema (consideradas interações externas). Assim, a produção interna de entropia  $\bar{\sigma}_i(t)$  pode ser escrita como uma soma,

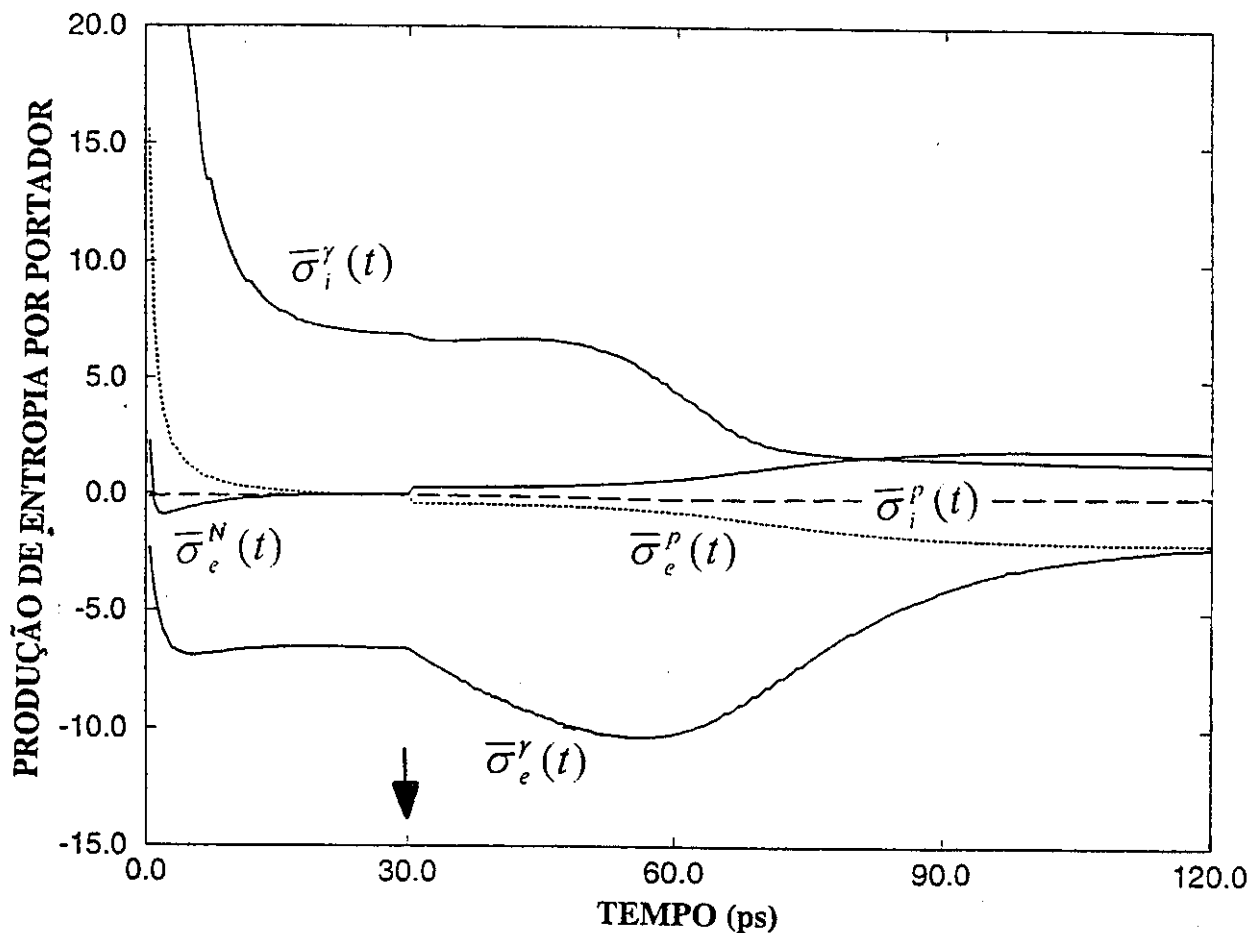
$$\bar{\sigma}_i(t) = \bar{\sigma}_i^p(t) + \bar{\sigma}_i^{LO}(t) + \bar{\sigma}_i^{TO}(t)$$

com o primeiro termo associado a variação na energia dos portadores e os outros dois relacionado a variação na população de fônons. Ambos os termos são decorrentes da interação mútua entre portadores e fônons ópticos. A produção externa de entropia também pode ser escrita como a seguinte soma,

$$\bar{\sigma}_e(t) = \bar{\sigma}_e^p(t) + \bar{\sigma}_e^N(t) + \bar{\sigma}_e^{LO}(t) + \bar{\sigma}_e^{TO}(t)$$

onde o primeiro termo resulta da variação na energia dos portadores devido as interações externas (laser, fônons acústicos, recombinação e difusão ambipolar), o segundo relacionado à variação na concentração de portadores sob influência do laser,

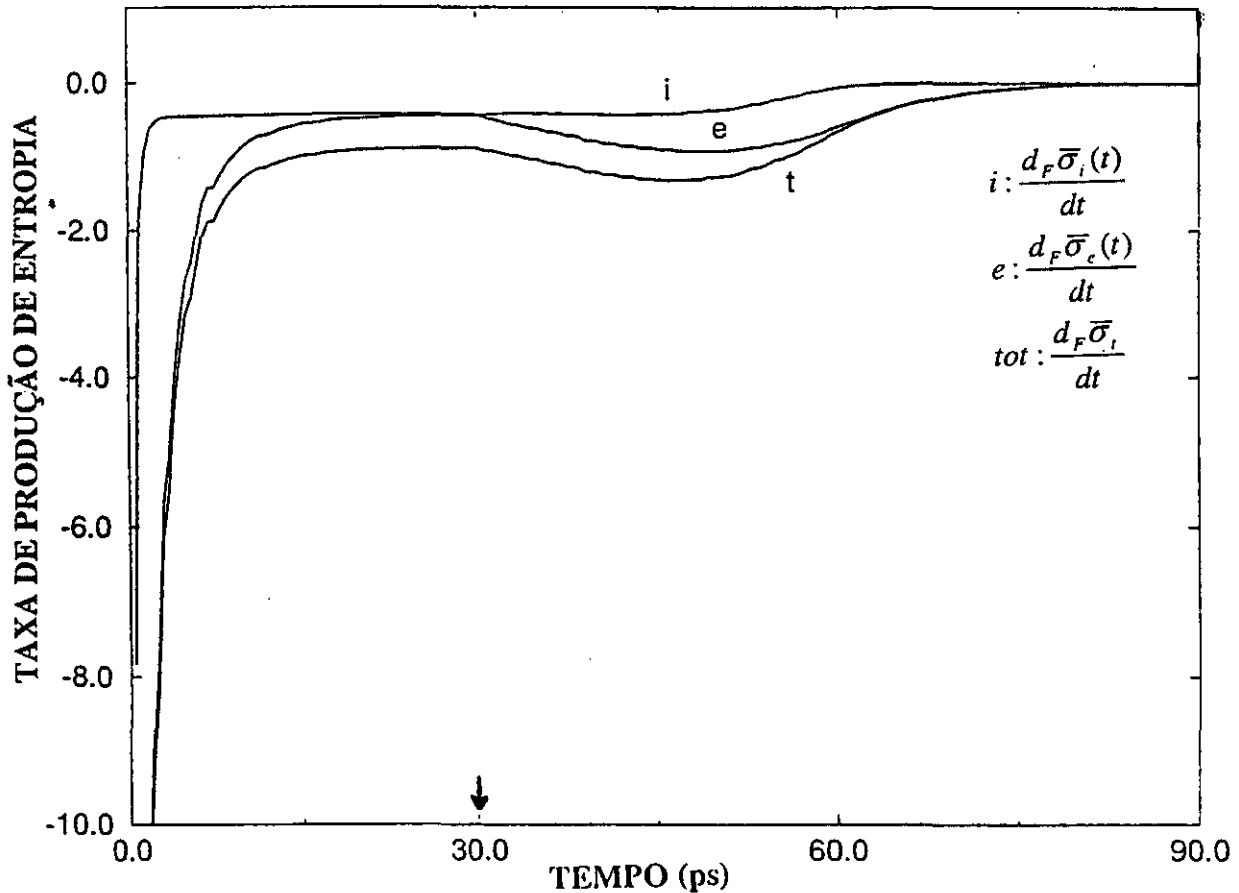
difusão ambipolar e recombinação de pares, e, finalmente o terceiro e quarto termos são decorrentes da variação nas populações de fônons ópticos em função de sua interação com os fônons acústicos.



**Figura 4.4** - Produção de entropia por portador: *interna* ( $\bar{\sigma}_i^r(t)$  - devida à variação na população de fônons ópticos), ( $\bar{\sigma}_i^p(t)$  - devida à variação na energia dos portadores) *externa* ( $\bar{\sigma}_e^r(t)$  - devida à variação na população de fônons ópticos), ( $\bar{\sigma}_e^p(t)$  - devida à variação na energia de portadores) e  $\bar{\sigma}_e^N(t)$  (devida à variação na concentração de portadores). A seta indica o final do pulso.



A **figura 4.5** mostra a taxa de produção de entropia relativa à variação dos parâmetros termodinâmicos intensivos  $F_j$ , ou seja,  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt}$ , separada nos termos interno e externo, isto é,  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} = \frac{d_F \bar{\sigma}_i(t)}{dt} + \frac{d_F \bar{\sigma}_e(t)}{dt}$ . A quantidade  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt}$  é negativa ao longo do tempo como deveria ser de acordo com o critério generalizado de evolução de Glansdorff-Prigogine. Segundo esse critério, um sistema fora de equilíbrio evolui seu estado macroscópico ao longo de trajetórias, no espaço termodinâmico das macrovariáveis, satisfazendo a desigualdade  $\frac{d_F \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0$ , conforme foi mostrado na Eq.(4.15)



**Figura 4.5** - taxa de produção de entropia nos parâmetros  $F_j$  com as componentes: interna (i), externa (e) e total (tot).

## 4.4 – Conclusões

No presente capítulo apresentou-se de forma sucinta alguns dos resultados preditos pela Termodinâmica de Não Equilíbrio baseada no método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio (MOENE ) do capítulo 1. Esta Termodinâmica de Não Equilíbrio pode ser construída definindo-se uma função chamada de entropia informacional ou entropia no MOENE (baseada no conjunto de variáveis macroscópicas que caracterizam o espaço termodinâmico), que cresce no tempo à medida que o sistema tende ao equilíbrio. A partir da entropia informacional (Eq.4.3) obtém-se as correspondentes equações de estado para um sistema fora de equilíbrio (Eqs. 4.6a e 4.6b) e a produção de entropia informacional (Eq. 4.9a), uma função relevante pois evidencia a natureza dos processos de transporte no sistema.

Da produção de entropia informacional e da convexidade da função entropia informacional, obtém-se uma desigualdade  $\frac{d_f \bar{\sigma}(t)}{dt} \leq 0$  que informa que: um processo irreversível real vem sempre acompanhado da redução da porção da produção de entropia correspondente a variação no tempo das variáveis termodinâmicas intensivas ou, parâmetros de Lagrange. Esse resultado pode ser encarado como uma forma generalizada do critério de evolução de Glansdorff-Prigogine.

Ainda, na região estritamente linear ao redor do equilíbrio no caso de um estado estacionário pode-se obter um resultado conhecido como o princípio de Prigogine de mínima produção interna de entropia, resultante de que, nessa situação,  $\bar{\sigma}_i(t) \geq 0$  e  $\frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0$ .

Em seguida esse formalismo, da Termodinâmica de Não Equilíbrio, foi aplicado para o caso de um plasma fotoinjetado em um semicondutor polar de “gap” direto, com cálculos numéricos correspondentes ao GaAs. Obteve-se expressões para a produção de entropia informacional do plasma e para as capacidades caloríficas de portadores e fônons ópticos (com os fônons descritos de acordo com o modelo de Einstein). Os resultados dos cálculos foram exibidos nas figuras 4.1 - 4.5.

Na figura 4.1 mostrou-se a capacidade calorífica por modo de fônons LO em

função de sua pseudo-temperatura. A curva lembra o comportamento previsto para a capacidade calorífica de um sólido segundo o modelo de Einstein. Em baixas temperaturas a curva decresce exponencialmente e em altas temperaturas a curva tende a um resultado do tipo Dulong e Petit. Na figura 4-2 foi mostrado a evolução temporal da capacidade calorífica para um dado conjunto de modos. No caso da figura 4.2, a capacidade calorífica cresce rapidamente no início do processo em decorrência da energia transferida ao fônons LO pelo subsistema de portadores, depois permanece num patamar enquanto os fônons se mantêm excitados ("bottleneck" do canal LO de relaxação) e, finalmente decresce tendendo a um valor constante à medida que os fônons tendem ao equilíbrio térmico com o reservatório.

Na figura-4.3 mostrou-se a evolução temporal da produção interna de entropia informacional, uma quantidade sempre positiva que tende a zero à medida que o sistema evolue para o estado de equilíbrio. Esse resultado pode ser interpretado como uma manifestação de um teorema H, assegurando a irreversibilidade da descrição e a tendência para o equilíbrio. Ainda, no decorrer da evolução de  $\bar{\sigma}_i(t)$  nota-se que a sua derivada temporal  $\frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt}$  satisfaz a desigualdade  $\frac{d\bar{\sigma}_i(t)}{dt} \leq 0$  o que pode ser visto como uma manifestação de que o critério de Prigogine de mínima produção interna de entropia é, neste caso particular, satisfeito sem restrições. Finalmente, na figura 4.5 mostrou-se a evolução da quantidade  $\frac{d\bar{\sigma}(t)}{dt}$  a qual, satisfaz a desigualdade

$\frac{d_F \bar{\sigma}}{dt} \leq 0$  ao longo da evolução do plasma ao estado de equilíbrio térmico. Esse resultado pode ser considerado como uma verificação do critério generalizado de evolução de Glansdorff Prigogine <sup>57,59</sup>.

## CONCLUSÕES E COMENTÁRIOS FINAIS

O objetivo desse trabalho foi descrever a cinética ultra-rápida dos processos irreversíveis num semicondutor polar intrínseco de “gap “ direto quando submetido à ação de uma fonte externa de energia como por exemplo, um laser de alta potência. A ação do laser origina nesse sistema um grande número de portadores (pares elétron-buraco) afastados do equilíbrio térmico que se comportam como um líquido de Fermi de duas componentes (elétrons-buracos) movimentando-se no fundo positivo da rede cristalina, também afastada do equilíbrio térmico, dando origem ao chamado plasma em semicondutor altamente excitado (PSAE). Vale ressaltar que no presente trabalho foi considerado concentrações de portadores suficientemente altas ( $n \geq 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ ), de forma a sempre envolver o lado metálico da transição de Mott e com isso, excluindo a possibilidade de formação de excitons no sistema (à densidades baixas não mais se trataria com o plasma fotoexcitado mas com um “gás” dos assim chamados “excitons quentes”).

Em seguida procurou-se construir um modelo para descrição desse sistema que levasse em conta os principais mecanismos de relaxação do excesso de energia dos portadores fotoinjetados pelo laser. Esses mecanismos correspondem basicamente as trocas de energia envolvendo os subsistemas de portadores, fônons e o reservatório térmico. Foram ainda considerados no modelo, a influência da blindagem eletrônica (introduzida através da função dielétrica  $\varepsilon(\vec{q}|\ t)$  presente no elemento de matriz da interação polar) e a difusão ambipolar dos portadores para fora da região ativa da amostra (que foi tratada na aproximação de tempo de difusão). Aos fônons ópticos (transversais e longitudinais) não equilibrados associou-se o conceito de pseudo-temperatura por modo, enquanto que os fônons acústicos foram descritos por meio de uma distribuição tipo Planck, caracterizada por uma temperatura única, uma vez que admitiu-se um bom contato térmico entre eles e o reservatório, e por conseguinte em equilíbrio térmico mútuo.

Definido o modelo, seguiu-se à descrição, do ponto de vista estatístico, dos processos irreversíveis que acompanham a relaxação do plasma ao estado de

equilíbrio. Para descrição desses processos, envolvendo sistemas de muitos corpos arbitrariamente afastados do equilíbrio, recorreu-se ao Método do Operador Estatístico de Não Equilíbrio (MOENE) baseado no enfoque proposto por D. N. Zubarev, que foi brevemente apresentado no capítulo 1. O formalismo do MOENE quando aplicado a um determinado sistema fora de equilíbrio pressupõe que o mesmo possa ser descrito em termos de um conjunto de variáveis dinâmicas  $\{P_m\}$  cujos valores médios sobre o ensemble de não equilíbrio  $\{Q_m(t)\}$ , descrevem o estado macroscópico do sistema. Assim, construiu-se uma teoria cinética associada, a partir do MOENE, derivando-se um conjunto de equações de evolução não lineares para as variáveis macroscópicas  $\{Q_m(t)\}$ . A escolha desse conjunto baseou-se no fato de que durante a evolução do plasma ao estado de equilíbrio é possível identificar um espectro de tempos de relaxação caracterizando uma seqüência de estágios nos quais o número de variáveis necessárias à descrição do sistema torna-se cada vez mais reduzido. Assim obteve-se um conjunto de equações cinéticas, ou seja expressões para as derivadas temporais das variáveis de base  $\{Q_m(t)\}$ , previamente selecionadas, as quais informam como procede a evolução do estado macroscópico do sistema. No caso do plasma fotoinjetado num semiconductor polar de “gap” direto as variáveis macroscópicas escolhidas foram: a energia e as concentrações de portadores e também as populações de fônons ópticos, isto é,  $\{E_c(t), n_e(t), n_h(t), v_{LO}(t), v_{TO}(t)\}$  [sendo o material considerado intrínseco se tem que  $n_e(t) = n_h(t)$ ].

Em seguida considerando-se algumas situações específicas realizou-se uma comparação entre resultados teóricos previstos pelo modelo com resultados experimentais disponíveis na literatura. Essa comparação, vista nas figuras 3.2, 3.12b, 3.13 e 3.21 do capítulo 3, revela uma boa concordância existente entre ambos resultados indicando que as equações cinéticas, obtidas através do MOENE, fornecem uma boa descrição dos processos ultra-rápidos em semicondutores. Além disso, a comparação acima mencionada destaca o importante papel desempenhado pelo MOENE como uma ferramenta teórica disponível no estudo da física de sistemas de muitos corpos fora do equilíbrio regida por leis físicas não lineares. Ainda, nas condições envolvendo as situações específicas consideradas, realizou-se um estudo visando elucidar o papel das interações, bem como de suas peculiaridades, no processo de relaxação do plasma.

Como já era esperado, observou-se que em semicondutores polares o canal de relaxação portadores-fônons LO é o mais eficiente e, para situações envolvendo concentrações elevadas de portadores pode ocorrer, em função do aparecimento de distribuições não equilibradas de modos LO, um processo extremamente rápido de saturação resultando no estrangulamento desse canal. Em situações como esta, vistas na figura 3.4, o processo de relaxação passa então a ser comandado pelo canal portadores-fônons TO que normalmente é menos eficiente que o canal envolvendo os fônons LO embora, nesses níveis de excitação as populações não equilibradas de fônons TO também estejam presentes no sistema, conforme indicado na figura 3.5.

No caso de concentrações baixas as populações de fônons LO continuam sensíveis às trocas de energia com os portadores porém, não mais ocorre a saturação do canal portadores-fônons LO. Já as populações de fônons TO praticamente não são excitadas com as correspondentes pseudo-temperaturas apresentando apenas um leve crescimento em relação a temperatura do reservatório térmico durante toda a evolução do plasma ao estado de equilíbrio, conforme mostra a figura 3.18. Esse fato contribui para a rapidez do processo de relaxação e sugere ainda que nesse limite de concentração de portadores, os fônons TO possam ser descritos, em boa aproximação no contexto do modelo, em termos de uma temperatura única efetiva atribuída às suas populações.

A blindagem eletrônica da interação polar elétron-fônon e a difusão ambipolar de portadores são mecanismos relacionados diretamente com a concentração de portadores envolvida no problema. Em baixas concentrações de portadores elas podem ser desprezadas mas, em altas concentrações devem ser levadas em conta no modelo quando afetam os mecanismos em jogo, levando para um atraso no processo de relaxação no plasma. Esse atraso pode ser constatado acompanhando a evolução tanto da pseudo-temperatura dos portadores (figuras 3.8 e 3.10) como também a evolução da pseudo temperatura dos fônons ópticos (figura 3.9 e 3.11). Em concentrações da ordem de  $10^{17} \text{ cm}^{-3}$  a blindagem eletrônica é, segundo os autores da Ref.[55], responsável pelo efeito conhecido como “overshoot” da pseudo-temperatura do fônon LO, mostrado na figura 3.17.

Os processos de relaxação são ainda afetados pela recombinação de pares que torna-se relevante apenas no final do processo quando portadores e fônons já

encontram-se termalizados com o banho mas, a concentração de portadores ainda não atingiu o valor de equilíbrio. Nesse estágio a recombinação de pares é o principal mecanismo que leva o sistema a alcançar o estado final de equilíbrio (ressaltando que antes do equilíbrio final dá-se a união dos pares em estados de exciton).

Vale ressaltar que a presença de populações de fônons com diferentes níveis de excitação é imprescindível na descrição dos primeiros estágios do processo de relaxação uma vez que, o mecanismo do fônon “quente “ é o principal responsável pelo atraso observado na relaxação dos portadores, conforme pode ser visto na figura 3.7. A introdução desse mecanismo no modelo é indispensável pois leva à boa concordância já mencionada com os resultados experimentais .

Além dos aspectos cinéticos referentes à relaxação , foram também obtidas algumas informações a respeito da termodinâmica irreversível, associada aos processos de não equilíbrio no plasma. Na construção da Termodinâmica de Não Equilíbrio definiu-se uma função denominada entropia informacional ou entropia no MOENE (baseada no conjunto de variáveis macroscópicas que caracterizam o espaço termodinâmico), que cresce no tempo à medida que o sistema tende ao equilíbrio (pode mostrar-se a existência nesta teoria cinética de um particular teorema H). A partir da entropia informacional (Eq.4.3) obteve-se as correspondentes equações de estado para um sistema fora de equilíbrio (Eqs. 4.6a e 4.6b) e a produção de entropia informacional (Eq. 4.9a), uma função relevante pois evidencia a natureza dos processos de transporte no sistema.

A partir dessa entropia informacional e sua produção, é possível mostrar que se verificam certos resultados relevantes e interessantes. Um é a generalização neste tratamento do critério de evolução de Glansdorff-Prigogine, consistindo em que ao longo das trajetórias de evolução no espaço de estado termodinâmico (cujos pontos são o conjunto  $\{Q(t)\}$ ), se verifica uma particular desigualdade [cf.Eq.(4.17)], consistindo em que a variação no tempo da produção de entropia informacional, devida a parte de variação das variáveis termodinâmicas intensivas ( os parâmetros de Lagrange no método), é negativa.

Do resultado mencionado no parágrafo imediatamente anterior, segue-se outro resultado geral, consistindo num princípio de mínima produção de entropia

informativa. De acordo com ele, no regime estritamente linear em torno do equilíbrio (valendo as relações de reciprocidade de Onsager), os estados estacionários correspondem a um mínimo de produção interna de entropia [cf. Eq.(4.19b) e (4.19c)].

Um terceiro resultado de importância que também se verifica na teoria é a generalização do princípio de (ins)tabilidade de Glansdorff-Prigogine, que aqui não foi considerado. (A estabilidade das soluções foi obtida por outro caminho).

Em seguida o formalismo da termodinâmica de não equilíbrio generalizada foi aplicado para o caso de um plasma fotoinjetado em um semicondutor polar de “gap” direto com resultados numéricos para a produção de entropia informativa do plasma e para as capacidades caloríficas de portadores e fônons ópticos (com os fônons descritos de acordo com o modelo de Einstein), para o caso específico do GaAs.. Os resultados dessa investigação foram exibidos nas figuras 4.1 - 4.5.

Na figura 4.1 mostrou-se a capacidade calorífica de um modo  $q$  de fônons LO em função de sua pseudo-temperatura (a curva é universal válida para todos os  $q$ ). A curva lembra o comportamento previsto para a capacidade calorífica de um sólido segundo o modelo de Einstein. Em baixas temperaturas a curva decresce exponencialmente e em altas temperaturas a curva tende a um resultado do tipo Dulong e Petit. Na figura 4-2 foi mostrado a evolução temporal da capacidade calorífica para um conjunto selecionado de modos. A capacidade calorífica de um sistema é proporcional a energia  $\Delta E$  absorvida (ou cedida) pelo mesmo, quando sua temperatura cresce (ou decresce) de uma quantidade  $\Delta T$ . No caso da figura 4.2, a capacidade calorífica cresce rapidamente no início do processo em decorrência da energia transferida ao fônons LO pelo subsistema de portadores, depois permanece num patamar enquanto os fônons se mantêm excitados (estrangulamento do canal LO de relaxação) e, finalmente decresce tendendo a um valor constante à medida que os fônons tendem ao equilíbrio térmico com o reservatório.

Na figura-4.3 mostrou-se a evolução temporal da produção interna de entropia informativa, uma quantidade sempre positiva que tende a zero à medida que o sistema evolue para o estado de equilíbrio. Esse resultado pode ser interpretado como uma espécie de manifestação “instantânea” da segunda lei da termodinâmica. Ainda, no decorrer da evolução da produção interna de entropia informativa nota-se que a sua



derivada temporal é negativa o que pode ser visto como uma manifestação do critério de Prigogine de mínima produção interna de entropia. Observe-se então que o caso considerado tem a peculiaridade de que o critério continua válido ainda fora do regime estritamente linear (de Onsager) em torno do equilíbrio. Tem-se assim – e insistindo neste caso particular – um critério variacional sempre válido ( $\bar{\sigma}_i(t)$  passa a jogar o papel de um potencial termodinâmico) que assegura a estabilidade das soluções.

Finalmente, mostrou-se também que a parte de variação no tempo da produção de entropia informacional, devida a mudança no tempo das variáveis termodinâmicas intensivas ao longo da trajetória de evolução do estado macroscópico do sistema, é sempre negativa (nula somente quando o equilíbrio é atingido e nunca positiva). Dessa forma verificou-se, como tinha de ser (caso ao contrário algum erro teria sido cometido) o critério de evolução do sistema (cf.Eq.(4.5)).

Como palavras finais vale ressaltar que o plasma fotoinjetado e altamente excitado em semicondutores, se apresenta como um sistema muito conveniente para o estudo dos processos dissipativos ultra-rápidos em sistemas de muitos corpos. Aqui foram apresentados certos aspectos, mas estão abertos diversos problemas e questões que haverão de merecer atenção e estudo, e que se pretende continuar.

## Bibliografia

- [1] Zubarev, D.N.; Morosov, V. and Röpke, G. *Statistical Mechanics of Non- Equilibrium Processes*. Vols. 1 e 2. Berlin: Akademie Verlag ,1996 e 1997, respectivamente
- [2] Vasconcellos, A.R.; Luzzi, R. and Garcia-Colin, L.S. Microscopic approach to irreversible thermodynamics. I. General Theory. *Phys. Rev. A* Vol. **43**, 6622-6641 (1991).
- [3] Luzzi, R.; Vasconcellos, A.R. and Garcia-Colin, L.S. Statistical mechanics of dissipative systems: an information-theoretic approach. *Braz. J. Phys.* Vol. **25**, 20-43 (1995).
- [4] Luzzi, R.; Vasconcellos A.R. Tópicos em termodinâmica estatística de processos dissipativos. Primeira parte: aspectos gerais. *Notas de Física*. N.8. Campinas: IFGW-Unicamp,1995.
- [5] Salinas, S. R. B. *Introdução à Física Estatística*. São Paulo: Ed. USP,1997.
- [6] Algarte, A.C.S. Evolução Temporal de Excitações Elementares em Semicondutores Fortemente Fotoexcitados. *Tese de Doutorado*. IFGW-Unicamp, 1983.
- [7] Tomé, T.M.C. Fundamentação Mecânico-Estatística da Teoria de Estruturas Dissipativas em Matéria Condensada. *Tese de Doutorado*. IFGW-Unicamp, 1987.
- [8] Hassan, S.A. Termodinâmica Estatística de Sistemas Dissipativos: Aspectos Gerais e Aplicação em Plasma Fotoinjetado em Semicondutores. *Tese de Doutorado*. IFGW-Unicamp, 1997.
- [9] Zwanzig, R. em *Perspectives in Statistical Mechanics*. Amsterdam: Raveché, 1981.
- [10] Auston, D.H. Probing semiconductors with femtosecond pulses. *Phys. Today* Vol. **43**, n. 2, 46-54 (1990).
- [11] Joshi, C.J. ; Corkum, P.B. Interactions of ultra-intense laser light with matter. *Phys. Today* Vol. **48**, n.1, 36-43 (1995).
- [12] Jou, D.; Casas-Vázquez, J. and Lebon, G. *Extended Irreversible Thermodynamics*. 2.ed. Berlin : Springer-Verlag , 1996.
- [13] Lavenda, B.H. *Thermodynamics of Irreversible Processes*. London: Macmillan, 1978.

- [14] De Groot, S.R. and Mazur, P. *Non-equilibrium Thermodynamics*. Amsterdam: North-Holland, 1962.
- [15] Bogoliubov, N.N. In *Studies in Statistical Mechanics I*, ed. by J. Boer and G.E. Uhlenbeck Amsterdam:North-Holland, 1962.
- [16] Lauck, L. Efeitos Não-lineares em Sistemas Dissipativos. *Tese de Doutorado*, IFGW-Unicamp, 1991.
- [17] Jaynes, E.T. In *Jaynes' Papers on Probability, Statistics, and Statistical Physics*. ed. by D. Rosenkrantz. Reidel, Dordrecht, 1983.
- [18] Lauck, L.; Vasconcellos, A.R. and Luzzi, R., A nonlinear quantum transport theory. *Physica A* (North-Holland) Vol. **168**, 789-819 (1990).
- [19] Alfano, R.R. *Semiconductors Probed by Ultrafast Laser Spectroscopy*. Vol. I. New York: Academic, 1984.
- [20] Algarte, A.C.S.; Vasconcellos, A.R. and Luzzi, R. Kinetics of hot elementary excitations in photoexcited polar semiconductors, *Phys. Stat. Sol.(b)*. **173**, 487-513, (1992).
- [21] Vasconcellos, A.R.; Algarte, A.C.S. and Luzzi, R. On the relaxation time hierarchy in dissipative systems: An example from semiconductor physics, *Physica A*, Vol. **166**, 517-539, (1990).
- [22] Luzzi, R. Ultrafast relaxation processes in semiconductors. *J.Luminesc.* Vol. **30**, 318-332, (1985).
- [23] Castro, T.T.M.; Vasconcellos, A.R. and Luzzi, R. Polar semiconductors under continuous photoexcitation. *Physica B* (North-Holland) Vol. **144**, 376-390 (1987).
- [24] Hassan, S. A; Vasconcellos, A. R. and Luzzi, R. Informational- statistical thermodynamics of a dissipative system in a steady state, *Physica A*, Vol. **235**, 345-368, (1997).
- [25] Lyon, S.A. Spectroscopy of hot carriers in semiconductors. *J.Luminesc.* Vol. **35**, 121-154, (1986).
- [26] Pines, D. *Elementary Excitations in Solids*. New York: W.A. Benjamin, 1964.
- [27] Cruz, C.H.B.; Fragnito, H.L. Fenômenos ultra-rápidos: geração de pulsos laser ultracurtos e aplicações. *Notas de Física*. N. 3. Campinas: IFGW-Unicamp, 1992.
- [28] Cruz, C.H.B. Geração de Pulsos Ultracurtos de Radiação Laser. *Tese de Doutorado*, IFGW-Unicamp, 1983.

- [29] Miranda, R.S. Estudo de Fenômenos Ultra-rápidos. *Tese de Doutorado*, IFGW-Unicamp, 1989.
- [30] Tsuda, S. Espectroscopia de femtossegundos em Vidros Dopados com  $\text{Cd}_x\text{Se}_{1-x}$  e Pontos Quânticos de CdTe. *Tese de Doutorado*. IFGW-Unicamp, 1994.
- [31] Hermann, J. and Wilhelm, B. *Lasers for Ultrashort Light Pulses*. Amsterdam: North-Holland, 1987.
- [32] Kaiser, W. *Ultrashort Laser Pulse and Applications*. Topics in applied physics. Vol. 60. Berlin: Springer, 1988.
- [33] Shah, J. *Hot Carriers in Semiconductor Nanostructures*. New York: Academic Press, 1992.
- [34] Conwell, E.H. *High Field Transport in Semiconductors*. Solid State Physics Series Supplement, N.9, New York: Academic, 1967.
- [35] Rego, L.G.C. Dinâmica de Portadores e Fônons Quentes no GaAs. *Tese de Mestrado*. IFGW-Unicamp, 1993.
- [36] Algarte, A.C.S. Effect of ambipolar diffusion on the hot-carrier relaxation in semiconductors. *Phys. Rev. B*, Vol 43, 2408-2411, (1991).
- [37] Vasconcellos, A.R.; Algarte, A.C.S. and Luzzi, R. Diffusion of photoinjected carriers in nonequilibrium semiconductors. *Phys. Rev. B*, Vol. 48, 10873-10884, (1993).
- [38] Collet, J.; Amand, T. and Prignet, M. On the plasma thermalisation model. *Phys. Lett. A*, Vol. 96, 368 - 372, (1983).
- [39] Alexandrou, A.; Berguer, V. and Hulin, D. Direct observation of electron relaxation in intrinsic GaAs using femtosecond pump-probe spectroscopy. *Phys. Rev. B*, Vol. 52, 4654 - 4657, (1995).
- [40] Blakemore, J. S. *Semiconductor Statistics*. New York: Dover Publications, Inc, 1987.
- [41] Elci, A.; Scully, M.O.; Smirl, A.L. and Matter, J.C., Ultrafast transient response of solid-state plasmas. I. Germanium, theory, and experiment, *Phys. Rev. B*, Vol. 16, 191-217, (1977).
- [42] Ziman, J.M. *Electrons and Phonons: The Theory of Transport Phenomena in Solids*. Oxford: Oxford Univ. Press, 1960.
- [43] Seeger, K. *Semiconductor Physics – An Introduction*. Berlin: Springer-Verlag, 1982.

- [44] Seymour, R.J.; Junnarkar, M.R. and Alfano, R.R. Slowed picosecond kinetics of hot photogenerated carriers in GaAs. *Solid State Communications*. Vol. **41**, 657 - 660, (1982).
- [45] Amand, T. and Collet, J. Plasma dynamics in GaAs under strong Picosecond surface excitation. *J. Phys. Chem. Sol.*, Vol. **46**, 1053 - 1059, (1985).
- [46] Vasconcellos, A. R.; Algarte, A. C.S. and Luzzi, R. Ultrafast phenomena in the photoinjected plasma in semiconductors. *Brazilian Journal of Physics*, Vol. **16** N.2, 1996.
- [47] Daly, T; Mahr, H. Time-resolved luminescence spectra in highly photo-excited CdSe at 1.8K. *Solid State Commun.* Vol. **25**, 323-326 (1978).
- [48] Resende, S. M. *A Física de Materiais e Dispositivos Eletrônicos*. Recife: Ed. Universitária da UFPE, 1996.
- [49] Kittel, C. *Introduction to Solid State Physics*. New York: John Wiley & Sons, Inc, 1996.
- [50] Dou, J.D. and Redfield, D. *Phys. Rev. B*, Vol. **2**, 594-606 (1972)
- [51] Sze, S.M. *Physics of Semiconductor Devices*. New York: Wiley-Interscience, (1969).
- [52] Jacoboni, C. and Reggiani, L. *Adv. Phys.* Vol. **28**, 493-503 (1979).
- [53] B. R. Nag, B.R. *Theory of Electrical Transport in Semiconductors* New York: Pergamon, 1972.
- [54] Kim, D. and Yu, P.Y. Hot-electron relaxations and hot phonons in GaAs studied by subpicosecond Raman scattering. *Phys. Rev. B* Vol. **43**, 4158-4169 (1991).
- [55] Rego, L.G.C. and Algarte, A.C.S. Mechanisms for LO-phonon Temperature Overshoot in GaAs. *Phys. Rev. B* Vol. **49**, 7257-7261, (1994).
- [56] von der Linde, D.; Kuhl, J. and Klingenberg, H. Raman scattering from nonequilibrium LO phonons with picosecond resolution. *Phys. Rev. Lett.* Vol. **44**, 1505 - 1508, (1980).
- [57] Tenan, M.A.; Vasconcellos, A.R. and Luzzi, R. Mechano-statistical foundations for generalized nonequilibrium thermodynamics. *Forstsch. Phys./Prog. Phys.* Vol. **45**, 1-55 (1997).

- [58] Vasconcellos, A.R. and Luzzi, R. On the statistical thermodynamics of a model for non-equilibrium semiconductors. *Physica A* (North-Holland) Vol.**180**, 182-204 (1991).
- [59] Glansdorff, P. and Prigogine, I. *Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations*. New York: Interscience, 1971. Prigogine, I. *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*. New York: Thomas, 1955. Nicolis, G. and Prigogine, I. *Self-organization in Nonequilibrium Systems*. New York: Interscience, 1977.
- [60] Nimtz, G. and Stadler, J. P. Specific heat of hot electrons in the GaS and in the condensed state. *Physica B*, Vol.**134**, 359-363 (1985).